



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**  
**PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**BÁRBARA VASCONCELOS SANTANA**

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DOS ÓLEOS VEGETAIS EM SISTEMAS  
ESTABILIZADOS POR TENSOATIVOS A BASE DE NANOPARTÍCULAS DE  
TiO<sub>2</sub> PARA APLICAÇÃO EM PROTETORES SOLARES MULTIFUNCIONAIS**

***STUDY OF THE INFLUENCE OF VEGETABLE OILS IN  
SYSTEMS STABILIZED BY SURFACTANTS BASED ON TiO<sub>2</sub>  
NANOPARTICLES FOR APPLICATION ON MULTIFUNCTIONAL  
SUNSCREENS***





**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**  
**PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**BÁRBARA VASCONCELOS SANTANA**

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE ÓLEOS VEGETAIS EM SISTEMAS  
ESTABILIZADOS POR TENSOATIVOS A BASE DE NANOPARTÍCULAS DE  
TiO<sub>2</sub> PARA APLICAÇÃO EM PROTETORES SOLARES MULTIFUNCIONAIS**

Dissertação de Mestrado apresentada  
ao Programa de Pós-Graduação em  
Química, da Universidade Federal de  
Sergipe, para a obtenção do título de  
Mestre em Química.

**Orientador: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Renata Cristina Kiatkoski Kaminski**

**Coorientador: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Eloísa Berbel Manaia**

**STUDY OF THE INFLUENCE OF VEGETABLE OILS IN SYSTEMS  
STABILIZED BY SURFACTANTS BASED ON TiO<sub>2</sub>  
NANOPARTICLES FOR APPLICATION ON MULTIFUNCTIONAL  
SUNSCREENS**

*Master dissertation presented to the  
Graduate Program in Chemistry of  
the Federal University of Sergipe to  
obtain MSc. in Chemistry.*

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL**  
**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

S232 Santana, Bárbara Vasconcelos  
Estudo da influência de óleos vegetais em sistemas estabilizados por tensoativos a base de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  para aplicação em protetores solares multifuncionais/ Bárbara Vasconcelos de Santana ; orientadora Renata Cristina Kiatkoski Kaminski - São Cristóvão, 2019.  
65 f. : il.

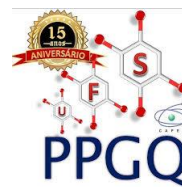
Dissertação (mestrado em Química) – Universidade Federal de Sergipe, 2019.

1. Química. 2. Pele - Câncer. 3. Cristais líquidos. 4. Emulsões. 5. Dióxido de titânio 6. Óleos vegetais. 7. Óleo de coco. I. Kaminski, Renata Cristina Kiatkoski orient. II. Título.

CDU 54:664.34



**SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL**  
**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO**  
**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**  
Programa de Pós-Graduação em Química  
PPGQ



**FOLHA DE APROVAÇÃO**

Membros da Comissão Julgadora da Dissertação de Mestrado de BÁRBARA VASCONCELOS SANTANA apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Sergipe em 22/07/2019.

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> RENATA CRISTINA KIATKOSKI KAMINSKI  
Departamento de Química do Campus de Itabaiana - UFS

Prof. Dr. VICTOR HUGO VITORINO SARMENTO  
Departamento de Química do Campus de Itabaiana - UFS

Prof. Dr. LEANDRO RAMOS SOUZA BARBOSA  
Departamento de Física Geral - USP

## RESUMO

Foram preparados sistemas líquido cristalinos e microemulsionados formados pela mistura ternária tensoativo/óleo/água (T/O/A), utilizando-se como fases oleosas o óleo de Pracaxi (*Pentaclethra macroloba*) e o óleo de Coco (*Cocos nucifera* L.), afim de se estudar seus efeitos na estrutura e nas capacidades oclusivas dos sistemas. Inicialmente, as formulações foram preparadas variando-se as quantidades de tensoativo (TWEEN 80) presentes na sua composição e foram estudadas por SAXS e reologia de fluxo. Foi possível observar que o aumento da quantidade de tensoativo nos sistemas provocou a ocorrência de uma mistura de fases cúbicas, conferindo ao sistema estrutura viscosa semelhante a gel. As formulações contendo 30% de tensoativo apresentaram um caráter pseudoplástico adequado para o uso em protetores solares, sendo assim, adicionou-se a elas o  $\text{TiO}_2$  e as mesmas foram estudadas por SAXS e reologia de fluxo. Os resultados indicaram que a adição das nanopartículas às formulações causa alteração na interação entre os seus componentes e no caso da formulação contendo óleo de Coco, ocorreu também alteração na sua estrutura. Resultado que pode estar relacionado a uma hipótese ainda em estudo, que sugere a formação de um sistema micelar do tipo casca-carço. A estabilidade física dos sistemas foi estudada por reologia de fluxo, a partir das análises observou-se que as formulações sem a presença das nanopartículas mostraram uma tendência à manutenção da sua estabilidade com o tempo. O efeito inverso ocorreu nas formulações com a presença do  $\text{TiO}_2$ , pois devido ao aumento de cargas superficiais no sistema, apresentou diminuição da sua estabilidade com o tempo. A capacidade oclusiva *in vitro* das formulações foi medida pelo método de Vringer. Em um primeiro momento, variou-se as quantidades de água e óleo das formulações com 30% de tensoativo. Os resultados mostraram a tendência ao aumento da capacidade oclusiva nas formulações contendo maiores quantidades de óleo, pela formação de um filme hidrofóbico que diminui a perda de água do sistema. Nas formulações com óleo de Pracaxi, essa capacidade oclusiva foi aumentada com a adição do  $\text{TiO}_2$ , devido a capacidade das nanopartículas de formar um filme após a aplicação. O comportamento inverso foi observado para os sistemas contendo as nanopartículas e o óleo de Coco, fato que pode indicar mudança na estruturação do sistema, a qual se encontra em estudo e já foi indicada nos resultados de SAXS e reologia.

**Palavras-chave:** Protetores solares, cristais líquidos, microemulsão, dióxido de titânio, *Pentaclethra macroloba*, *Cocos nucifera* L.

## **ABSTRACT**

*Crystalline liquid and microemulsions systems were prepared, formed by the ternary surfactant / oil / water mixture (T / O / A), using as oil phases Pracaxi oil (Pentaclethra macroloba) and Coconut oil (Cocos nucifera L.). With the aim of studying its effects on the structure and occlusive capacities of the systems. Initially, the formulations were prepared by varying the amounts of surfactant (TWEEN 80) present in their composition and were studied by SAXS and flow rheology. It was observed that the increase in the amount of surfactant in the systems caused the occurrence of a mixture of cubic phases, giving the system gel-like viscous structure. The formulations containing 30% of surfactant presented a suitable pseudoplastic character for use in sunscreens, thus, TiO<sub>2</sub> was added thereto and they were studied by SAXS and flow rheology. The results indicated that the addition of the nanoparticles to the formulations causes a change in the interaction between their components and in the case of the formulation containing coconut oil, there was also a change in their structure. This result may be related to a hypothesis still under study, which suggests the formation of a micellar system of the type core-shell. The physical stability of the systems was studied by flow rheology, from the analyzes it was observed that the formulations without the presence of the nanoparticles showed a tendency to maintain their stability over time. The inverse effect occurred in the formulations with the presence of TiO<sub>2</sub>, because due to the increase of surface charges in the system, it showed a decrease in its stability with time. The in vitro occlusive capacity of the formulations was measured by the Vringer method. Firstly, the amounts of water and oil of the formulations were varied with 30% surfactant. The results showed the tendency to increase the occlusive capacity in the formulations containing larger amounts of oil, by the formation of a hydrophobic film that reduces the water loss of the system. In formulations with Pracaxi oil, this occlusive capacity was increased with the addition of TiO<sub>2</sub> due to the ability of the nanoparticles to form a film after application. The inverse behavior was observed for the systems containing the nanoparticles and the Coco oil, a fact that may indicate a change in the structure of the system, which is being studied and has already been indicated in the results of SAXS and rheology.*

**Key words:** Sunscreens, liquid crystals, microemulsion, titanium dioxide, *Pentaclethra macroloba*, *Cocos nucifera* L.

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	11
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	13
2.1. Câncer de pele .....	13
2.2. Filtros solares .....	14
2.3. Sistemas cosméticos contendo aditivos especiais.....	17
2.4. Sistemas estabilizados por tensoativo .....	20
3. OBJETIVOS .....	26
3.1. Objetivo Geral .....	26
3.2. Objetivos Específicos .....	26
4. MATERIAIS E MÉTODOS .....	27
4.1. Reagentes .....	27
4.2. Obtenção das nanopartículas à base de TiO <sub>2</sub> .....	27
4.3. Desenvolvimento das formulações de protetor solar .....	27
4.4. Caracterização das formulações .....	30
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	33
5.1. Caracterização estrutural das formulações .....	33
5.1.1. Efeito da quantidade de tensoativo nos sistemas com óleo de Pracaxi .....	33
5.1.2. Efeito da quantidade de tensoativo nos sistemas com óleo de Coco .....	38
5.2. Influência das nanopartículas de dióxido de titânio na estrutura das formulações de protetores solares .....	43
5.3. Avaliação da influência do tempo na estabilidade física das formulações .....	46
5.4. Avaliação <i>in vitro</i> do efeito oclusivo das formulações .....	49
5.5. Discussão geral.....	52
6. CONCLUSÕES .....	56
7. PERSPECTIVAS DO TRABALHO .....	57
8. REFERÊNCIAS .....	58
ANEXO 1 .....	65

*Dedico esta dissertação às cientistas pioneiras (final do século XIX e início do século XX), pois sua coragem e perseverança quebraram paradigmas, possibilitando a inclusão e o crescente avanço das mulheres na ciência.*



*“Pies, ¿Para qué los quiero si tengo alas para volar?”*  
**(Frida Kahlo)**

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, por todas as oportunidades que me foram dadas e todas as dificuldades, das quais pude tirar conhecimento e que me fizeram mais forte e capaz de alcançar meus objetivos.

Aos meus pais, Gidiêne e Reginaldo, por todos os ensinamentos e sacrifícios que fizeram ao longo da vida, a fim de me proporcionar acesso à educação de qualidade e oportunidades diferentes das que tiveram. À minha irmã, Karolayne, por todo o apoio e paciência para escutar minhas reclamações, aliviando assim, os momentos mais tensos da vida acadêmica. Amo muito vocês.

Aos meus amigos, Albert, Camila, Kelly, Nayana e Sindy, por todo o apoio, diversão, paciência, bebidas e lanches. Sem vocês essa trajetória seria enlouquecedora, vocês tornam tudo muito mais baixo e feliz e eu serei eternamente grata por tudo o que fazem e já fizeram por mim.

Às meninas da pós-graduação, Mônica, Andreza, Gabi, Evelyn e Ingrid, pelo apoio e pelos rolês, conhecer vocês foi uma das melhores coisas do mestrado.

A Cássio, meu parceiro de trabalhos que permaneceu comigo da graduação ao mestrado e que foi de extrema importância na minha evolução acadêmica.

A Filipe, pelas orientações e pela extrema paciência que teve para me ensinar desde a química até os trâmites burocráticos da vida acadêmica, sempre me aconselhando da melhor forma possível e me ajudando a dar sempre o meu melhor no que faço.

Ao meu primeiro orientador, Prof<sup>o</sup>. Dr<sup>o</sup>. Juvenal, por ter confiado em mim e me dado a oportunidade de fazer pesquisa ainda no início da graduação.

Ao meu segundo orientador, Prof<sup>o</sup>. Dr<sup>o</sup>. Victor Hugo, pelo acolhimento, conselhos, paciência e por todos os ensinamentos. Agradeço por ter confiado em mim todos esses anos, ter me dado todo o suporte que eu precisei nos momentos de desespero e ter comemorado minhas conquistas junto comigo.

À minha orientadora do mestrado, Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Renata, por ter me aceitado e acolhido tão bem, por ter me orientado e me acalmado nos momentos de medo e estresse e por ter confiado no meu trabalho e comprometimento.

À minha co orientadora, Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Eloísa, pelas reuniões, o auxílio na interpretação dos resultados e nas discussões dos mesmos.

À Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Valéria e novamente ao Prof<sup>o</sup>. Dr<sup>o</sup>. Victor Hugo, pelas contribuições valiosas dadas no Exame de qualificação.

Ao Prof<sup>o</sup>. Dr<sup>o</sup>. Leandro, do Instituto de Física da USP, por ceder seu laboratório, pela recepção, acolhimento e colaboração na resolução de problemas relacionados aos nossos resultados. Agradeço também aos alunos do Prof<sup>o</sup>. Dr<sup>o</sup>. Leandro, em especial Natália, Mayra, Fredderico, Rafael e Gustavo, pela ajuda na obtenção de resultados e por terem sido tão receptivos e acolhedores comigo.

À professora Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Vera da Unesp, por ceder seu laboratório para que fossem feitas as análises cosmetológicas. Agradeço também à técnica, Ilza e às meninas do laboratório por terem sido voluntárias nos testes.

Ao corpo docente e aos funcionários da secretaria (Val e Hélder), que fazem o PPGQ e buscam sempre a evolução do programa na UFS.

Ao grupo de pesquisa do qual faço parte, LPMH, pelo auxílio quando necessário e pelos momentos de descontração, em especial a Larissa, minha companheira de missão. Aos alunos da graduação que trabalharam diretamente comigo, com destaque pra Camila, minha melhor IC e que tanto ajudou no meu trabalho.

Ao PT e em especial ao ex presidente Lula, pela criação de programas sociais, expansão das universidades federais e investimento em ciência. Graças a isso, minha graduação foi feita no campus da UFS da minha cidade, sendo possível me manter na universidade ganhando bolsa de iniciação científica, permitindo uma maior dedicação ao curso e um crescente interesse por pesquisa e pelo meio acadêmico. Tais interesse, dedicação e oportunidade resultaram em uma posterior aprovação na seleção do mestrado como primeira colocada, permitindo assim que eu pudesse ganhar bolsa e me dedicar exclusivamente à pesquisa.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo suporte financeiro.

## 1. INTRODUÇÃO

O câncer de pele é considerado o mais frequente em todas as populações, estimativas bienais de novos casos da doença no Brasil são apresentadas pelo Instituto Nacional de Câncer José de Alencar (INCA). Segundo o INCA, a exposição à radiação solar é o principal fator de risco para a ocorrência do câncer de pele. Assim, medidas simples como a adoção de hábitos de proteção individual pelo uso de óculos escuros, bonés, guarda-sol e filtro solar, são essenciais para prevenir os problemas causados pela radiação ultravioleta (UV) (Estimativa INCA, 2017).

Os protetores solares, quando usados corretamente, constituem a forma mais efetiva para a proteção contra a radiação solar, assim, estudos visando o melhoramento das suas propriedades são de extrema importância. Os filtros solares podem ser divididos em orgânicos e inorgânicos. Dentre eles, os filtros inorgânicos oferecem vantagens sobre os orgânicos, por possuírem espectro de proteção mais amplo, serem fotoestáveis e apresentarem baixa probabilidade de causar alergias. Os filtros inorgânicos são representados principalmente pelo dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) e óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ), que são aprovados pelas agências regulatórias e muito utilizados na indústria. Como desvantagens, esses filtros apresentam aparência esbranquiçada na pele, que os tornam esteticamente desagradáveis ao consumidor (Manaia et al, 2013; Wang; Balagula e Osterwalder, 2010). Como solução a esse problema, para a obtenção de protetores solares transparentes, as partículas dos filtros inorgânicos podem ser utilizadas em escala nanométrica (Abuçafy et al, 2016).

Cosméticos multifuncionais têm despertado bastante interesse, pois possibilitam a associação de vários ativos e consequentemente a obtenção de diferentes propriedades em um único produto (Gianeti e Maia Campos, 2014). Nesta perspectiva, encontram-se os cosméticos contendo óleos vegetais. O óleo de Coco e o óleo de Pracaxi, que serão utilizados neste trabalho, apresentam propriedades interessantes na indústria cosmética para a aplicação em protetores solares. O óleo de Coco (*Cocos nucifera L.*) apresenta atividade anti-inflamatória e antibactericida, podendo ser usado contra a bactéria causadora da acne (Ariffin e Hasham, 2016) e o óleo de Pracaxi (*Pentaclethra macroloba*)

apresenta atividade repelente/inseticida especialmente contra o *Aedes aegypti*, vetor da febre amarela, zika vírus, dengue e chikungunya (Funasaki et al, 2016).

No sentido de possibilitar a máxima exploração das propriedades dos óleos, é necessário a utilização de um tensoativo que permite a solubilização da fase oleosa em uma fase aquosa. Por esse motivo, a maioria dos cremes cosméticos são exemplos de sistemas estabilizados por tensoativo e normalmente consistem em misturas ternárias que contém água, óleo e tensoativo na sua interface (Isenman, 2012). Tais sistemas podem ser classificados como microemulsões ou cristais líquidos a depender do arranjo estrutural e da proporção de cada componente presente no meio. Sistemas estabilizados por tensoativo constituem boas alternativas como veículos para cosméticos, por possuir boa transparência, fácil preparo, estabilidade a longo prazo e capacidade de veicular ativos lipofílicos e hidrofílicos (Basto et al, 2016).

Tendo em vista os problemas causados pela exposição à radiação solar e o crescente interesse em cosméticos multifuncionais, este trabalho tem o objetivo de estudar diferentes tipos de sistemas estabilizados por tensoativo, contendo nanopartículas do filtro inorgânico  $\text{TiO}_2$ , óleo de Pracaxi e óleo de Coco a fim de desenvolver formulações de protetores solares puramente inorgânicos e multifuncionais.

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1. Câncer de pele**

Desde 1995, o Instituto Nacional de Câncer José de Alencar (INCA), apresenta estimativas bienais de novos casos da doença no Brasil. O câncer de pele, considerado como o mais frequente em todas as populações, apresenta-se como melanoma e não melanoma, sendo o primeiro de letalidade mais elevada. A estimativa para os casos de não melanoma no Brasil, para os anos de 2018 e 2019 é de aproximadamente 170 mil casos, destes, são estimados 80410 para as mulheres e 85170 para os homens. No caso do melanoma, a estimativa é de 3340 casos em mulheres e 2920 em homens (Estimativa INCA, 2017).

A exposição à radiação solar é o principal fator de risco para a ocorrência dos dois tipos de câncer e ainda pode trazer prejuízos como eritemas e o fotoenvelhecimento da pele (Estimativa INCA, 2017). A radiação solar, compreendida entre 100 e 400 nm, se divide em:

- UVA (320-400 nm) - É a forma menos agressiva da radiação, apresenta intensidade constante durante o dia e promove a produção da melanina. Mesmo sendo menos agressiva por estar em faixas de comprimentos de onda maior que as outras, portanto de menor energia, a radiação UVA penetra profundamente na pele danificando o tecido e podendo causar câncer de pele (Flor e Davolos, 2007; Isenman, 2012).
- UVB (280-320 nm) - É parcialmente retida pela camada de ozônio, apresenta menor penetração na pele, pois apenas 10% desta radiação alcança a derme, mas pode causar fotoenvelhecimento, câncer de pele e eritema (Flor e Davolos, 2007; Isenman, 2012).
- UVC (100-280 nm) - É a radiação mais energética e por isso, a mais agressiva, porém, não chega a superfície terrestre pois é absorvida pela camada de ozônio (Flor e Davolos, 2007; Isenman, 2012).

Medidas como a educação em saúde para a população, com ações para estimular a proteção individual contra a radiação solar, são efetivas e de baixo custo. Adotando hábitos simples como o uso de óculos escuros, bonés, guarda-

sol e filtro solar, é possível se prevenir dos problemas causados pela radiação ultravioleta (São Paulo/INCA/ICESP, 2015).

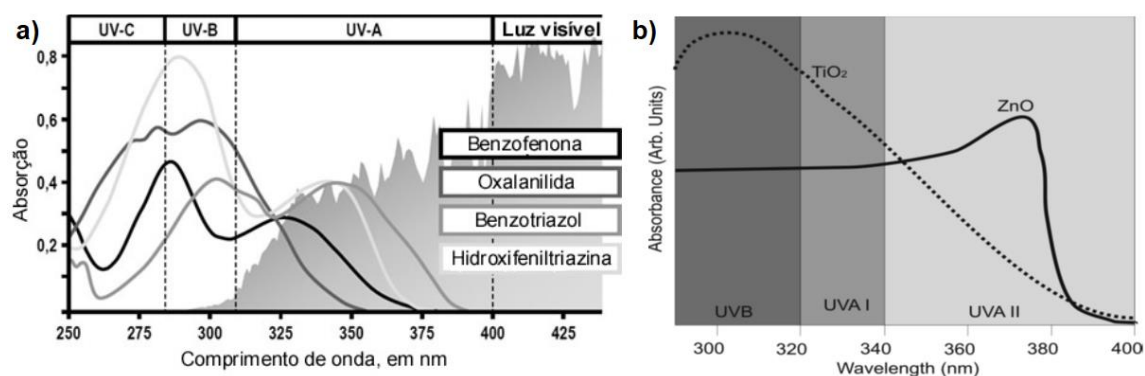
Quando usados em quantidades corretas ( $2 \text{ mg. cm}^{-2}$ ) e repostos de acordo com o seu fator de proteção solar (FPS), os protetores solares são a forma mais efetiva para a proteção contra a radiação solar (Schalka e Reis, 2011). Assim, estudos nessa área são de grande importância para que se possa melhorar as formulações de protetores visando sempre sua eficácia e segurança (Manaia et al, 2013).

## **2.2. Filtros solares**

Os filtros solares podem ser divididos em orgânicos e inorgânicos de acordo com as moléculas ativas presentes na sua composição.

Os filtros orgânicos possuem geralmente anéis aromáticos conjugados com um grupo carbonil e assim, atuam absorvendo radiação UV. Quando expostos à radiação solar, os elétrons desses compostos se excitam e passam a ocupar um estado de maior energia, o retorno desses elétrons para o estado fundamental pode acontecer com a liberação de energia na forma de calor, com a emissão de radiação em um maior comprimento de onda, ou ainda com mudanças conformacionais nas moléculas (Manaia et al, 2013; Wang; Balagula e Osterwalder, 2010). O modo de ação desses filtros está representado na Figura 1. São exemplos de filtros orgânicos benzofenonas, p-aminobenzoatos e dibenzoilmetanos (Flor e Davolos, 2007; Manaia et al, 2013). Embora sejam muito usados, os filtros orgânicos apresentam desvantagens. Muitos deles absorvem apenas parte da radiação UV, como pode ser observado na Figura 1, sendo necessária a combinação de vários filtros para se obter a proteção desejada. Além disso, essa mistura de componentes pode causar irritabilidade na pele, principalmente em peles sensíveis (Flor e Davolos, 2007). Outra desvantagem dos filtros orgânicos é a absorção deles pela pele; estudos mostram que já foram encontrados indícios desses filtros em urina e em sangue (Janjua et al, 2004).

**Figura 1.** Representação esquemática dos espectros de absorção de a) filtros orgânicos e b) filtros inorgânicos.

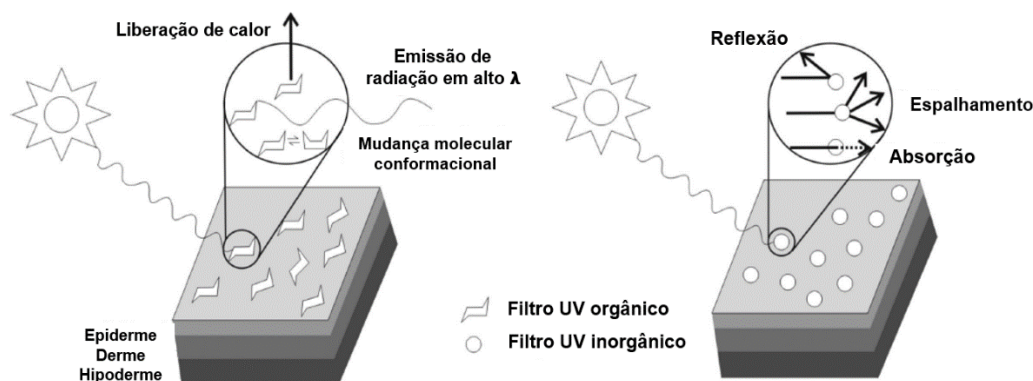


**Fonte:** Adaptado de Isenmann, 2012; Manaia, 2013.

Os filtros inorgânicos são representados principalmente pelo TiO<sub>2</sub> e ZnO, que são filtros aprovados pelas agências regulatórias e muito utilizados na indústria (Manaia et al, 2013). Pesquisas trazem ainda como alternativas o Ti<sub>x</sub>Sn<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> (Morlando, 2016) e o CePO<sub>4</sub> (Seixas e Serra, 2014), por possuírem boa transparência, bom fator de proteção solar e baixa atividade fotocatalítica. Os filtros inorgânicos são constituídos de partículas que atuam absorvendo e refletindo a radiação UV, estes mecanismos envolvem transições entre bandas de valência e de condução do sólido. Em escala nanométrica, além de absorver e refletir, os filtros inorgânicos também atuam espalhando a radiação. Como vantagens, comparados aos filtros orgânicos, os inorgânicos possuem proteção mais ampla no espectro UV (ver Figura 1), são fotoestáveis e apresentam baixa probabilidade de causar alergias, por isso, são muito utilizados em formulações de protetores infantis (Manaia et al, 2013; Wang; Balagula e Osterwalder, 2010). Porém, possuem a desvantagem de apresentar aparência esbranquiçada na pele, que é esteticamente desagradável ao consumidor. Como solução a esse problema, as partículas desses filtros devem ter uma ordem de comprimento de onda inferior a faixa de radiação visível, ou seja, abaixo de 400 nm, os filtros inorgânicos tornam-se transparentes (Abuçafy et al, 2016). Um desafio ao uso dos filtros inorgânicos na escala nanométrica é manter a estabilidade da formulação devido à possibilidade de coalescência das nanopartículas. Assim, é importante que o meio em que as nanopartículas forem inseridas permitam que elas estejam adequadamente dispersas e sejam mantidas em suspensão (Flor e Davolos, 2007).



**Figura 2.** Representação do modo de ação dos filtros orgânico (esquerda) e inorgânico (direita).



**Fonte:** Adaptado de Manaia, 2013.

O dióxido de titânio, muito utilizado como filtro solar por provocar baixa irritação à pele, é o único filtro inorgânico UV permitido pela legislação Europeia em altas concentrações. Ele ocorre naturalmente em três fases, anatase, rutila e brookita sendo a mais utilizada em protetores solares a fase rutila, por ser mais estável e menos fotoativa. O  $\text{TiO}_2$  apresenta alto índice de refração (2,6), assim, o tamanho ideal para que as nanopartículas apresentem boa proteção solar e sejam transparentes, é de 50 nm (Manaia et.al, 2015; Skocaj et al, 2011). Por esse motivo, o método de obtenção das nanopartículas tem um papel muito importante, pois pode interferir na estabilidade e tamanho do material final. Alguns métodos conhecidos são o processo sol-gel, o método hidrotermal, por microondas, a oxidação direta e a eletrodeposição (Byranvand et.al, 2013). Dentre eles, o processo sol-gel se destaca, pois permite o controle do tamanho, superfície e forma do material final, além de possibilitar a obtenção de materiais homogêneos com elevada pureza e de necessitar de baixa temperatura para a realização da síntese. Ele consiste em reações de hidrólise e posterior condensação do alcóxido de metal solubilizado em um solvente orgânico. O uso de compostos complexantes como agentes modificadores de superfície é uma importante estratégia para controlar a policondensação secundária e aumentar a estabilidade das nanopartículas dispersas (Manaia et.al, 2015). Na síntese do  $\text{TiO}_2$  pelo processo sol-gel, o ácido para-toluenosulfônico (PTSH) é utilizado como modificador de superfície. Em que o mesmo, proporciona a formação de uma rede supramolecular com as moléculas de PTSH estando adsorvidas nos

agregados de poli óxido de titânio, atuando assim, para a formação de redes pela ocorrência de ligações cooperativas entre suas moléculas (Kaminski et al, 2010).

Nas formulações de protetor solar, além dos filtros solares outros ativos também podem ser incluídos no sistema, com o intuito de melhorar a prevenção do câncer de pele, como é o caso dos antioxidantes. Além disso, podem também inferir outras funções ao produto, como de repelência, hidratação, efeito anti-idade, dentre outros, proporcionando multifuncionalidade ao protetor.

### **2.3. Sistemas cosméticos contendo aditivos especiais**

São considerados cosméticos multifuncionais, aqueles que associam vários ativos e tecnologias em um único produto. A possibilidade da associação de diversos ativos na formulação desses cosméticos confere a eles vantagens como a otimização das suas propriedades e a praticidade, permitindo ao consumidor obter benefícios de vários produtos utilizando apenas um (Gianeti e Maia Campos, 2014). Dentro dessa perspectiva, foram encontrados na literatura, trabalhos em que são utilizadas substâncias que oferecem propriedades especiais quando adicionadas a determinados tipos de creme.

O trabalho de Gianeti e Maia Campos (2014), trata do estudo de um cosmético multifuncional contendo associação de filtros UV orgânicos e inorgânicos, juntamente com ativos antioxidantes (vitaminas A, C e E, Ginkgo biloba e extratos de *Phorphyra umbilicalis*). Após as avaliações realizadas, as autoras obtiveram como resultado um produto capaz de hidratar camadas mais profundas da epiderme, reduzir rugas e danos causados pelo fotoenvelhecimento, prevenindo o envelhecimento e melhorando a aparência da pele.

A *Camelia sinensis*, utilizada no trabalho de Silva e colaboradores (2017), é uma substância obtida a partir do extrato de chá verde e que quando inserida em uma formulação líquido cristalina adequada, apresenta propriedades antiinflamatórias satisfatórias para o uso tópico.

No trabalho de Fujimura e colaboradores (2016), o resveratrol é adicionado a um sistema líquido cristalino e após serem feitos testes aplicando a formulação na pele de camundongos, foi observado que a mesma apresentou

boa ação antiinflamatória e proteção contra o estresse oxidativo causado pela radiação UVB.

Outro trabalho que utiliza sistemas líquido cristalinos é o de Silva e colaboradores (2016). A eles é adicionado como fase oleosa o óleo de oliva, que em proporções adequadas, possuem boa estabilidade e aplicação em sistemas de liberação de fármacos para o uso cutâneo.

O óleo de café verde, que possui boa atividade antioxidante, quando associado a protetores solares demonstra efeito sinérgico, podendo aumentar o fator de proteção solar em até 20%, como pode ser observado no trabalho de Chiari e colaboradores (2014).

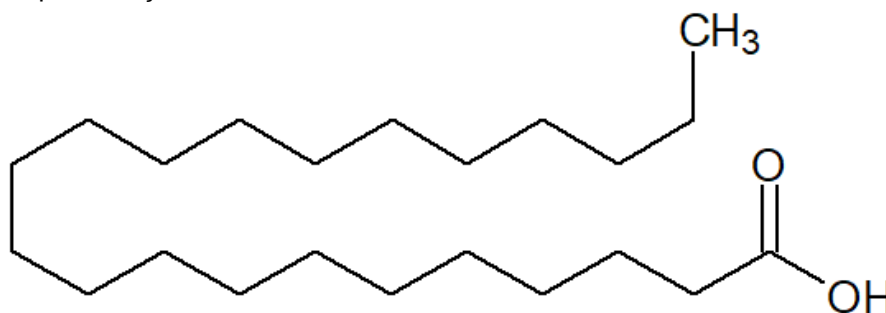
Como demonstrados por muitos trabalhos existentes na literatura, óleos vegetais normalmente possuem ativos interessantes, por isso, são popularmente incluídos em produtos cosméticos. Representam um dos principais produtos extraídos de plantas da atualidade, são hidrofóbicos, compostos em sua maior parte por triacilgliceróis e à temperatura ambiente podem ser líquidos ou sólidos. (Reda; Carneiro, 2007; Vermaak et al, 2011). Como exemplo, temos a manteiga de Murumuru (*Astrocaryum murumuru*), que permite a recuperação da umidade e elasticidade natural da pele e é altamente nutritiva, emoliente e hidratante para cabelo, sendo muito utilizada pela empresa Natura® em shampoos, condicionadores e máscaras capilares (Pinto, 1963; São Paulo, 2015; Suframa, 2003). A manteiga de Cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*), é também muito utilizada, pois possui propriedades que permitem seu uso em tratamento de dermatites, ulcerações e como estímulo em processo de cicatrização (Suframa, 2003).

Existem muitos outros óleos obtidos de plantas amazônicas de grande interesse na indústria cosmética. Entre eles estão o óleo de Pracaxi (*Pentaclethra macroloba*) e o óleo de Coco (*Cocos nucifera* L.).

O óleo de Pracaxi possui 19% de ácido beênico (estrutura molecular representada na Figura 3), sendo essa a maior quantidade desse ácido conhecida, a qual é 6 vezes maior do que a do óleo de amendoim. Apresenta ponto de fusão 18,5°C e grande quantidade de ácidos graxos, os quais protegem a pele contra desidratação e ajudam na formação da membrana celular e epiderme (Costa et al, 2014). Este óleo possui importantes bioativos com

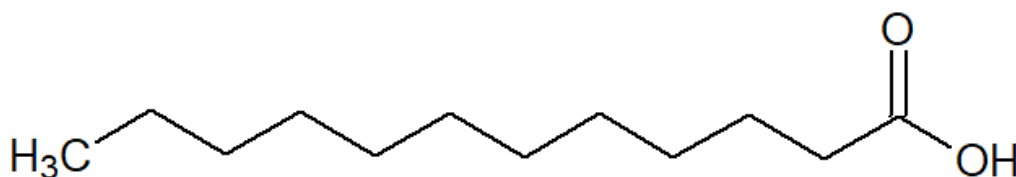
atividade anti-hemorrágica, podendo ser utilizados em picadas de cobras e no tratamento de outras patologias através da produção de novos fármacos (Santiago et al, 2005). Estudos relatam que o óleo de Pracaxi apresenta atividade inseticida e repelente, especialmente contra o *Aedes aegypti*, mosquito vetor de doenças como a febre amarela, dengue, zika vírus e chikungunya, as quais, são um problema de saúde pública, principalmente em países tropicais (Chun et al, 1994; Funasaki et al, 2016).

**Figura 3.** Representação da molécula do ácido beênico.



Por outro lado, as aplicações do óleo de Coco vão além da indústria cosmética, ele tem grande uso também na preparação de alimentos e no tratamento de Alzheimer (Cassiday, 2016). O óleo, cujo ponto de fusão é 22,7°C, apresenta aproximadamente 49% de ácido láurico (estrutura molecular representada na Figura 4), o qual possui atividades antioxidante, antiestresse, antimicrobiana, antibactericida, antifúngica e anti-inflamatória. As propriedades anti-inflamatórias e antibactericidas podem ser utilizadas na indústria cosmética contra a *propionibacterium acnes*, bactéria causadora da doença conhecida como acne, que provoca inflamação e produção excessiva de gordura na pele (Ariffin e Hasham, 2016).

**Figura 4.** Representação da molécula do ácido láurico.

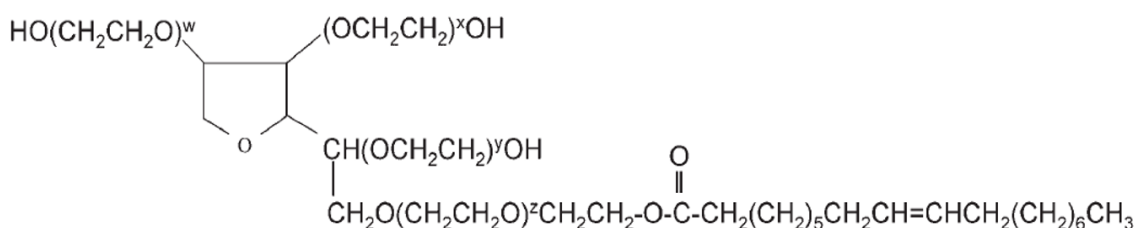


## 2.4. Sistemas estabilizados por tensoativo

Cremes cosméticos são exemplos de sistemas estabilizados por tensoativo, os quais contém a presença de água e óleo. A água encontrada em maior quantidade, é o componente mais importante para ajustar o balanço de umidade da nossa pele e o óleo, presente em menor quantidade, é responsável pela estabilidade química, oclusividade e espalhabilidade do cosmético (Isenman, 2012). Para haver a interação entre esses dois componentes, é necessária a presença de um tensoativo, o qual, por possuir grupos hidrofílicos e lipofílicos em sua estrutura, tem afinidade tanto pelo óleo quanto pela água, se acumulando na interface entre eles e abaixando a tensão interfacial, assim, possibilitando a obtenção de uma formulação homogênea (Daltin, 2011; Isenman, 2012). Os tensoativos podem ser classificados em aniônicos quando a região polar possui carga negativa, catiônicos com a região polar apresentando carga positiva, anfóteros os quais se comportam como aniônicos ou catiônicos a depender do pH do meio e os não iônicos que se caracterizam pelo fato do grupo hidrofílico da molécula possuir carga neutra em solução. Por isso, normalmente em formulações de cremes cosméticos, são utilizados tensoativos não iônicos (Corrêa, 2012; Daltin, 2011).

Os polisorbatos são tensoativos não iônicos, compostos por ésteres de ácidos graxos de polioxietileno sorbitano e conhecidos na literatura como TWEEN. Na Figura 5, está a representação da estrutura do polisorbato 80 (TWEEN 80), tensoativo muito utilizado em cosméticos e na indústria alimentícia, cuja natureza hidrofóbica é dada pelos polisorbatos e a hidrofílica é dada pelas subunidades de óxido de etileno (Fasolin et al, 2013; Kerwin, 2007).

**Figura 5.** Estrutura química do polisorbato 80 (TWEEN 80): polioxietileno (20) mono-oleato de sorbitano.



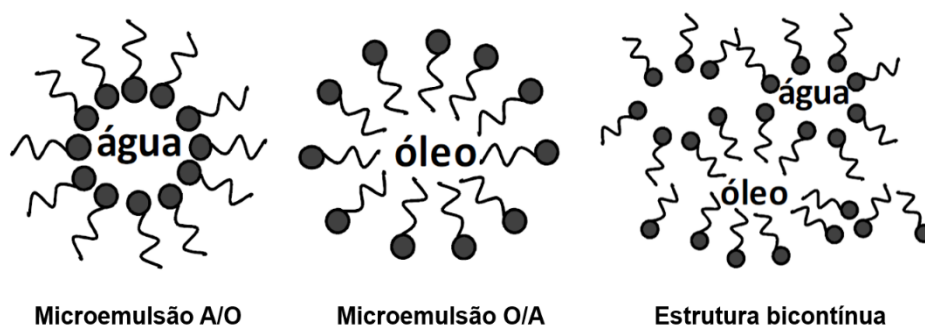
**Fonte:** Adaptado de Kerwin, 2007.

O TWEEN 80 apresenta baixa toxicidade relativa quando comparado a tensoativos iônicos, sendo assim muito utilizado em produtos cosméticos. O tipo de estrutura formada por este tensoativo depende da sua quantidade no sistema. Como mostrado no trabalho de Picone e Cunha (2013), em que são estudados sistemas aquosos contendo TWEEN 20 e TWEEN 80 em diferentes proporções. A partir das análises realizadas pelos autores do trabalho, foi observado que em altas concentrações, o TWEEN 80 se auto organiza em estrutura semelhante a gel, o qual foi caracterizado pelo aspecto visual gelatinoso da amostra, baixa condutividade elétrica, alta viscosidade e arranjo líquido cristalino característico de sistemas bem estruturados. Resultados semelhantes foram encontrados no trabalho de Fasolin e colaboradores (2013), em que o TWEEN 80 foi associado a gellan gum, afim de estudar a estrutura dos diferentes géis formados e em concentrações altas de tensoativo, o sistema apresentou comportamento semelhante a gel.

A possibilidade das moléculas do TWEEN 80 adotarem diversas estruturas diferentes, desde microemulsões até cristais líquidos, desperta o interesse para serem usadas em sistemas estabilizados por tensoativos. Suas vantagens incluem transparência, fácil preparo, estabilidade a longo prazo e capacidade de veicular ativos lipofílicos e hidrofílicos. Sendo assim, eles são considerados ótimos sistemas para liberação controlada de ativos (Basto et al, 2016).

As microemulsões geralmente caracterizam-se como agregados esféricos com diâmetros menores que 140 nm. Como mostrado na Figura 6, podem ser de três tipos: água em óleo (A/O), em que o componente hidrofílico é disperso na forma de gotículas coloidais no componente lipofílico; óleo em água (O/A), onde o componente lipofílico é disperso no hidrofílico; ou podem ainda ser formados por estruturas bicontínuas entre os componentes hidrofílicos e lipofílicos, com volumes aproximadamente iguais da fase aquosa e oleosa e canais alongados com gotículas na faixa de 1 a 100 nm (Formariz et al, 2005).

**Figura 6.** Representação dos tipos de microemulsão.



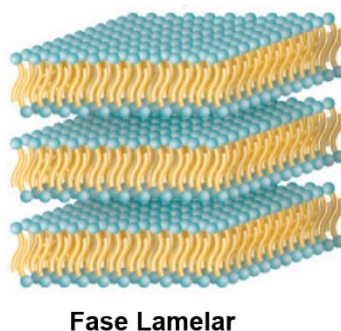
**Fonte:** Adaptado de Júnior, 2003.

Sistemas microemulsionados são homogêneos, transparentes, pouco viscosos e termodinamicamente estáveis. A presença de tensoativos localizados na interface óleo/água, permite máxima solubilização dos componentes da mistura e confere estabilidade ao sistema (Basto et al, 2016; Formariz et al, 2005). Devido as propriedades já citadas, as microemulsões tem atraído bastante interesse para o uso em protetores solares (Daher et. al, 2014; Kubáč et. al, 2015; Gamer; Leibold e van Ravenzwaay, 2006).

Os sistemas líquido cristalinos constituem uma fase intermediária entre líquidos e sólidos, também chamada de mesofase. Materiais liotrópicos, formam cristais líquidos pela adição de solvente, enquanto os termotrópicos, possuem estabilidade dependente da temperatura. Mesofases liotrópicas são formadas por micelas cujo arranjo molecular apresenta regiões hidrofílicas e lipofílicas. A variação da quantidade de tensoativos nos sistemas liotrópicos proporciona a formação de diferentes fases líquido cristalinas (Manaia et al, 2015; Tadwee et al, 2012; Teresceno et al, 2018).

A fase lamelar, apresentada na Figura 7, possui bicamadas de tensoativo, com grupos hidrofílicos introduzidos nas camadas aquosas, possuem cadeias hidrocarbônicas na fase oleosa e suas bicamadas anfífilicas encontram-se separadas por camadas de água. É uma fase fluida, pois suas lamelas deslizam facilmente sobre as outras (Formariz et al, 2005; Wang et al, 2013).

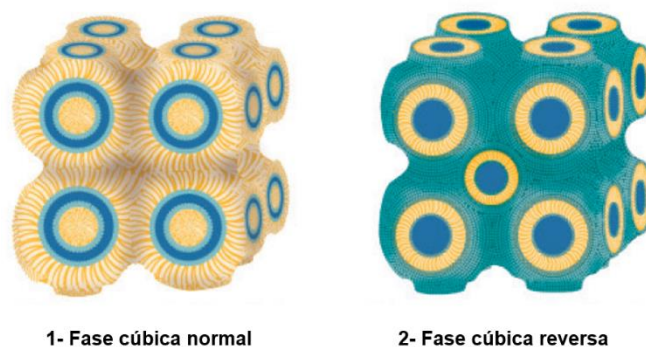
**Figura 7.** Representação da fase liotrópicas lamelar.



**Fonte.** Adaptado de Particle Sciences, 2012.

A fase cúbica, representada na Figura 8, possui viscosidade extremamente elevada. O arranjo da fase cúbica normal possui porções esféricas hidrofílicas sobre a superfície e porção lipofílica voltada para o centro da esfera. O arranjo cúbico é originado pela interação das regiões hidrofílicas com a água. O contrário ocorre com a fase cúbica reversa, que apresenta porções lipofílicas sobre a superfície e porção hidrofílica voltada para o centro da esfera; o arranjo cúbico é originado pela interação das regiões lipofílicas com o óleo (Chen; Ma e Gui, 2014; Formariz et al, 2005).

**Figura 8.** Representação das fases liotrópicas 1- cúbica normal e 2- cúbica reversa.



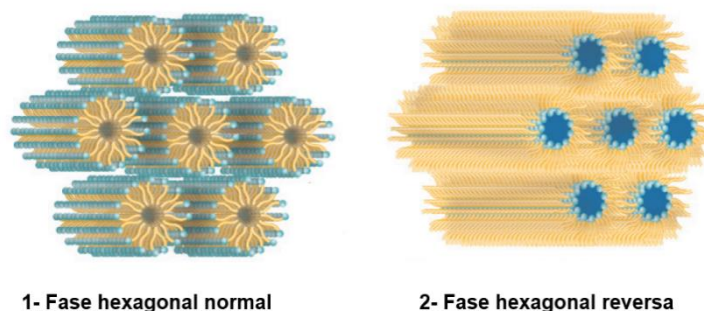
**Fonte.** Adaptado de Particle Sciences, 2012.

A fase hexagonal, representada na Figura 9, apresenta viscosidade intermediária entre as fases lamelar e cúbica, e sua estrutura é constituída de estruturas bidimensionais formadas pelo arranjo de cilindros longos. Na fase hexagonal normal, a estrutura é formada por um centro lipofílico rodeado por uma camada interfacial de grupos hidrofílicos hidratados. Na fase hexagonal reversa, a estrutura cilíndrica apresenta a porção lipofílica ao seu redor,



enquanto a hidrofílica é circundada pelas extremidades polares do tensoativo (Chen; Ma e Gui, 2014; Formariz et al, 2005).

**Figura 9.** Representação das fases liotrópicas 1- hexagonal normal e 2- hexagonal reversa.



**Fonte.** Adaptado de Particle Sciences, 2012.

Os cristais líquidos são muito utilizados como sistemas de liberação controlada de ativos devido a sua alta viscosidade e capacidade de compartimentalizar ativos polares e apolares nas suas regiões hidrofílicas e lipofílicas (García-González et al, 2009; Manaia et al, 2015). Assim como no caso das microemulsões, os sistemas líquido cristalinos também têm atraído bastante interesse para a aplicação em protetores solares (Manaia et. al, 2015; Fujimura et. al, 2016; Silva et. al, 2017).

Para identificar e estudar a estrutura de microemulsões e arranjos líquido cristalinos nos sistemas, as análises mais utilizadas são espalhamento de raios-x a baixo ângulo (SAXS) e a microscopia de luz polarizada (MLP). Através das análises por SAXS é possível caracterizar sistemas como gotículas, micelas e estruturas cristalinas, por meio da detecção do espalhamento de raios-X, relacionando às distâncias interplanares com dimensões nanométricas. As curvas de SAXS para as microemulsões apresentam um pico largo e intenso, enquanto as curvas características de sistemas líquido cristalinos apresentam vários picos e a partir deles, pode-se calcular as razões entre as distâncias dos vetores de espalhamento, podendo determinar a fase do sistema líquido cristalino (Fonseca-Santos et al, 2016). Como complemento às análises por SAXS ou como análise primária, pode-se utilizar também a MLP, a qual permite identificar as mesofases líquido cristalinas nos sistemas. A MLP, possibilita a identificação de anisotropia ou isotropia nas amostras. Os sistemas

anisotrópicos são aqueles que sob um plano de luz polarizada desviam a luz incidente, como as mesofases lamelar e hexagonal as quais apresentam imagens de cruz de malta e estrias, respectivamente. Os sistemas isotrópicos, são aqueles que não desviam a luz, como é o exemplo de mesofases cúbicas, sendo observado somente um campo escuro (Nunes et al, 2016).

A reologia estuda a deformação e o fluxo da matéria, a qual é submetida a uma tensão durante determinado período de tempo. Este estudo pode corroborar com o estudo de SAXS, pois permite compreender melhor o nível de organização interno dos sistemas, com base na força das interações existentes, e caracterizá-los quanto a sua viscosidade, tipo de fluxo, elasticidade e aspectos sensoriais relevantes para produtos de uso cosmético. As análises reológicas são muito utilizadas em formulações cosméticas a fim de avaliar sua estabilidade com o tempo, espalhabilidade e consistência, assegurando que suas propriedades possam ser reproduzidas e garantindo a qualidade do produto final (Silva et al, 2016).

Motivados pelos problemas causados pela exposição à radiação solar e o crescente avanço do interesse do mercado por cosméticos multifuncionais, o presente trabalho visa estudar diferentes formulações de sistemas líquidos cristalinos e microemulsionados contendo nanopartículas do filtro inorgânico  $\text{TiO}_2$ , em que a multifuncionalidade desse produto será dada pelo óleo de Pracaxi (*Pentaclethra macroloba*) e o óleo de Coco (*Cocos nucifera* L.).

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1. Objetivo Geral**

Estudar sistemas estabilizados por tensoativos contendo o filtro inorgânico  $\text{TiO}_2$  em escala nanométrica e óleos vegetais, a fim de obter formulações transparentes de protetores solares multifuncionais.

#### **3.2. Objetivos Específicos**

- Avaliar a influência de diferentes óleos vegetais na estrutura e estabilidade das formulações;
- Estudar o efeito da variação da quantidade de tensoativo na estabilidade dos sistemas;
- Estudar a influência das nanopartículas inorgânicas na estabilidade da mistura água/óleo/tensoativo;
- Avaliar a influência do tempo na estabilidade dos sistemas com e sem a presença das nanopartículas;
- Avaliar a capacidade oclusiva *in vitro* das formulações com variação nas quantidades de água e óleo e com a presença do  $\text{TiO}_2$ .

## 4. MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1. Reagentes

Para a síntese do dióxido de titânio foi utilizado o ácido 4-Toluenosulfônico Monoidratado P.A (PTSH) da marca NEON, juntamente com o isopropóxido de titânio (IV) da Sigma-Aldrich e o álcool isopropílico da Química Moderna. No preparo das formulações, utilizou-se o TWEEN 80 (Polisorbato 80) líquido da marca Dinâmica Contemporânea Ltda, o óleo de Coco virgem (*Cocos nucifera* L.) da Copra e óleo de Pracaxi (*Pentaclethra macroloba*) da Amazon Oil.

### 4.2. Obtenção das nanopartículas à base de $\text{TiO}_2$

Inicialmente, foi obtida uma suspensão de nanopartículas a partir do processo sol-gel. Preparou-se a suspensão coloidal com a adição gota a gota de uma solução aquosa de ácido para-toluenosulfônico (PTSH) a uma solução de isopropóxido de titânio ( $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ ) em isopropanol. Para o cálculo das quantidades de água e PTSH, são utilizadas razões molares  $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti}= 2,3$  e  $\text{PTSH}/\text{Ti}= 0,2$  e concentração de  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  em Ti. O recipiente contendo a suspensão foi tampado e levado à estufa por 18h a  $60^\circ\text{C}$ , obtendo-se um sol transparente estável (Kaminski et al, 2010). O sol foi seco em estufa com o recipiente aberto, à temperatura entre 60 e  $100^\circ\text{C}$  por 24h, a fim de se obter as nanopartículas.

A escolha da utilização das nanopartículas de superfície modificada com PTSH nas formulações, deve-se à transparência dos sistemas quando comparados com o  $\text{TiO}_2$  comercial. Tal fato ocorre devido a repulsão de cargas negativas que envolvem as nanopartículas modificadas com PTSH, impedindo sua agregação (Abuçafy et al, 2016).

### 4.3. Desenvolvimento das formulações de protetor solar

As formulações foram obtidas a partir de uma mistura ternária de água/fase oleosa/tensoativo. O tensoativo usado foi o TWEEN 80 e as fases

oleosas foram: óleo de Pracaxi e óleo de Coco, objetivando obter sistemas com propriedades diferentes a partir das características químicas do componente majoritário de cada fase oleosa.

A quantidade de tensoativo aceita cosmeticamente é menor que 50% do volume total do sistema, pois o mesmo em grandes quantidades pode ser tóxico. O óleo deve estar em um volume menor que 40% do total, para que se possa obter um produto que não deixe aparência oleosa na pele. Neste trabalho, as quantidades de tensoativo e óleo utilizadas nas formulações, foram determinadas a partir da extrapolação da faixa aceita cosmeticamente, a fim de estudar melhor a estrutura dos sistemas. Assim, foram preparadas 16 formulações contendo 20, 30, 40, 50 e 60% de tensoativo, variação de óleo em 10, 20, 30 e 40% e quantidade de água adicionada de acordo com a variação das quantidades dos demais componentes, como apresentados na Tabela 1.

O preparo das formulações foi feito adicionando ao tensoativo, o respectivo óleo e em seguida a água, por fim, a formulação foi agitada manualmente por aproximadamente 10 minutos. Nas formulações com dióxido de titânio, o mesmo foi adicionado na quantidade de 15% em massa, ao recipiente antes do tensoativo, as demais etapas seguiram o procedimento descrito anteriormente. As formulações foram nomeadas por abreviações compostas pela primeira letra de cada componente e suas respectivas quantidades. Utilizou-se T para indicar a quantidade de tensoativo, A para a quantidade de água, OC referente ao óleo de Coco, OP para o óleo de Pracaxi e Ti para o dióxido de titânio.

**Tabela 1.** Quantidades de tensoativo, óleo de Pracaxi, óleo de Coco, água e dióxido de titânio utilizadas no preparo das formulações.

Componente	Tensoativo (T)	Óleo de Pracaxi (OP) ou Óleo de Coco (OC)	Água (A)	Dióxido de Titânio (Ti)*
Quantidade (%)	20	10	70	15
		20	60	
		30	50	
		40	40	
	30	10	60	
		20	50	
		30	40	
		40	30	
	40	10	50	
		20	40	
		30	30	
		40	20	
	50	10	40	
		20	30	
		30	20	
		40	10	
	60	10	30	
		20	20	
		30	10	

\* A quantidade de  $\text{TiO}_2$  adicionada ao sistema, se encontra em % m/m em relação a formulação como um todo.

## 4.4 Caracterização das formulações

### 4.4.1 Espalhamento de Raios X a Baixo Ângulo (SAXS)

Foram feitas análises por SAXS, pois suas medidas permitem estudar as características morfológicas e cristalinas dos sistemas e suas alterações com a adição das nanopartículas e ativos. As caracterizações foram realizadas na estação de medidas do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas/SP na linha de luz SAXS1, o comprimento de onda do raios X utilizado foi de  $\lambda = 1,488 \text{ \AA}$ , com distância amostra/detector de  $\sim 1 \text{ m}$ , correspondendo à faixa do vetor de espalhamento de  $0,1 < q < 5 \text{ nm}^{-1}$ , com tempo para aquisição de cada curva de 10 a 20 segundos. Para a determinação das mesofases formadas em cada sistema, utilizou-se o programa “SAXS *data analyses*”.

A fase líquido cristalina de cada formulação foi determinada a partir da relação entre as distâncias dos objetos espalhadores ( $d$ ) e o vetor de espalhamento ( $q$ ). Para o cálculo de cada distância, é utilizada a Equação de Bragg, como demonstrado na Equação 1 (Ferreira et al, 2015; Nunes et al, 2016):

$$d = \frac{2\pi}{q_{m\acute{a}x}} \quad (\text{Equação 1})$$

Na Tabela 2, estão apresentados para cada fase, os valores teóricos da relação entre as distâncias dos picos.

**Tabela 2.** Razão entre as distâncias de espalhamento dos picos das curvas de SAXS e suas respectivas fases formadas.

<b>Fase</b>	<b>d1/d2</b>	<b>d1/d3</b>	<b>d1/d4</b>	<b>d1/d5</b>	<b>d1/d6</b>
<b>Lamelar</b>	$\sqrt{1}$	$\sqrt{4}$	$\sqrt{9}$	$\sqrt{16}$	$\sqrt{25}$
<b>Hexagonal</b>	$\sqrt{1}$	$\sqrt{3}$	$\sqrt{4}$	$\sqrt{7}$	$\sqrt{9}$
<b>Cúbica bicontínua (Pn3m)</b>	$\sqrt{2}$	$\sqrt{3}$	$\sqrt{4}$	$\sqrt{6}$	$\sqrt{8}$
<b>Cúbica bicontínua (Im3m)</b> (apenas reflexões mais intensas)	$\sqrt{2}$	$\sqrt{4}$	$\sqrt{6}$	$\sqrt{8}$	$\sqrt{10}$
<b>Cúbica bicontínua (Ia3d)</b>	$\sqrt{6}$	$\sqrt{8}$	$\sqrt{14}$	$\sqrt{16}$	$\sqrt{20}$
<b>Cúbica micelar discreta (Fd3m)</b>	$\sqrt{3}$	$\sqrt{8}$	$\sqrt{11}$	$\sqrt{12}$	$\sqrt{16}$
<b>Cúbica micelar discreta (Fm3m)</b>	$\sqrt{3}$	$\sqrt{4}$	$\sqrt{8}$	$\sqrt{11}$	$\sqrt{12}$
<b>Cúbica micelar discreta (Pm3n)</b>	$\sqrt{2}$	$\sqrt{4}$	$\sqrt{5}$	$\sqrt{6}$	$\sqrt{8}$
<b>Cúbica micelar discreta (Im3m)</b>	$\sqrt{2}$	$\sqrt{4}$	$\sqrt{6}$	$\sqrt{8}$	$\sqrt{10}$

Fonte: Hyde, 2002.

#### 4.4.2 Análise Reológica de fluxo

As características reológicas das formulações foram analisadas através da reologia de fluxo. As caracterizações foram realizadas, em reômetro DHR-1, a 25°C, em que foi utilizada a geometria de placas paralelas de aço com 20 mm de diâmetro, gap de 500  $\mu\text{m}$  e taxa de cisalhamento de 0-200  $\text{s}^{-1}$ . O tempo de repouso de cada formulação antes da análise foi de 120 segundos, após isso, obteve-se um ponto a cada 2 segundos para a curva ascendente e para a curva descendente.

O caráter pseudoplástico das formulações, foi quantificado utilizando-se o modelo da Equação de Lei de Potência (Oswald-de Waele), como demonstrado na Equação 2.

$$\sigma = k \cdot \dot{\gamma}^n \quad (\text{Equação 2})$$

Em que,  $\sigma$  é a tensão de cisalhamento,  $k$  é o índice de consistência,  $\dot{\gamma}$  o gradiente de cisalhamento e  $n$  o índice de fluxo.



#### 4.4.3 Teste oclusivo *in vitro*

A capacidade oclusiva das formulações foi avaliada através de testes *in vitro* utilizando o método de Vringer (Wissing e Müller, 2002), que é baseado na evaporação da água através de uma membrana e na determinação do fator de oclusão (F). A um recipiente de vidro, foram adicionados 30 mL de água destilada, o mesmo foi coberto por papel filtro e sobre o papel aplicou-se de forma homogênea, 0,200g da formulação. O recipiente foi então colocado em uma placa de aquecimento, com temperatura variando entre 30 e 32°C, em que as amostras foram pesadas no início da análise e após 6, 12 e 24 h, a fim de verificar a evaporação da água com o tempo. O teste foi realizado também para um recipiente aonde não houve a aplicação da formulação, o mesmo foi utilizado como valor padrão. Todos os testes foram realizados em triplicata. O fator de oclusão, foi calculado a partir da Equação 3, apresentada a seguir:

$$F = \frac{A-B}{A} . 100 \quad \text{(Equação 3)}$$

Em que F é o fato de oclusão (%), A é a massa (g) da perda de água sem a amostra (padrão) e B é a massa (g) da perda de água com a amostra.

Tanto as análises reológicas, quanto o teste oclusivo de Vringer, foram realizados no laboratório de pesquisa em materiais híbridos, no campus de Itabaiana da Universidade Federal de Sergipe.

## **5. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

O presente capítulo está subdividido em seções, nas quais são apresentados os resultados obtidos por SAXS e reologia de fluxo, discutindo-se a influência da quantidade de tensoativo em sistemas com diferentes fases oleosas, além da adição das nanopartículas de dióxido de titânio, sua influência na estruturação das formulações e na estabilidade dos sistemas com o tempo de preparo. Os efeitos da composição das formulações e da adição do  $\text{TiO}_2$  na formulação também foram discutidos quanto a melhoria do fator oclusivo.

### **5.1. Caracterização estrutural das formulações**

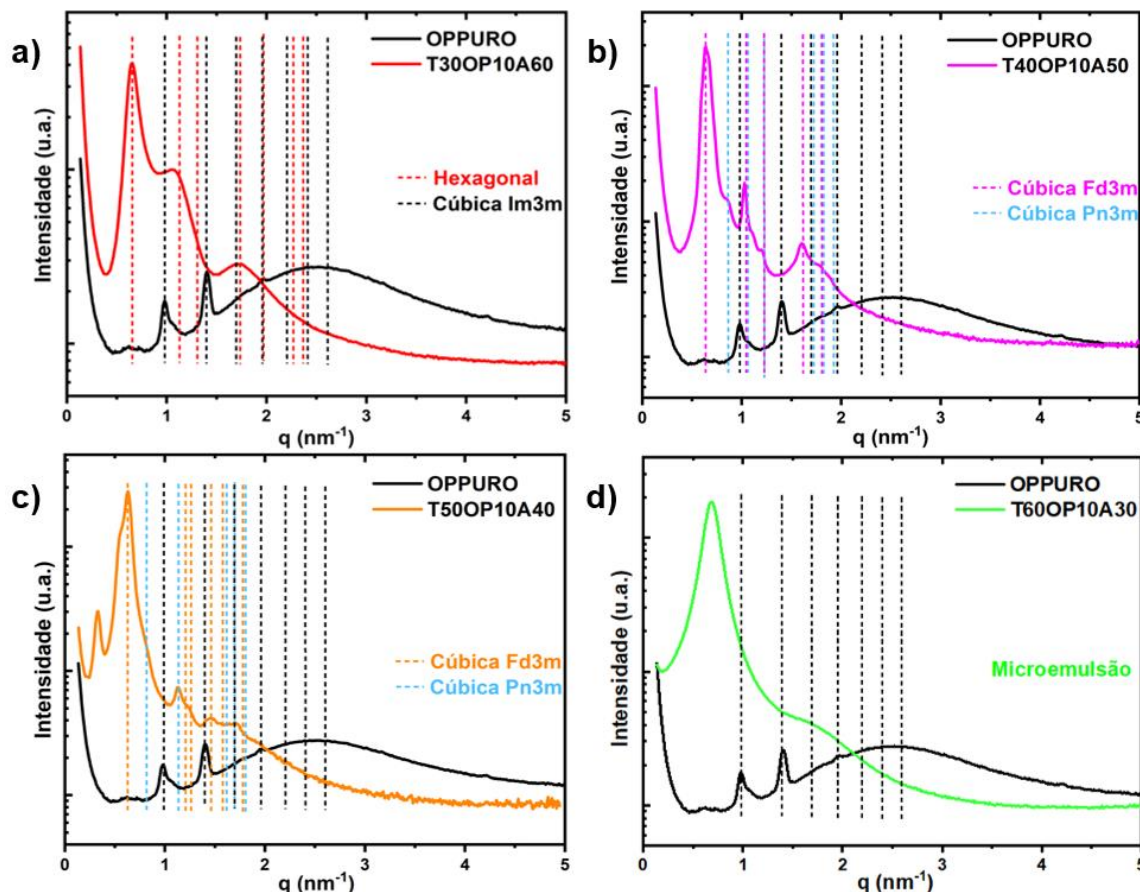
#### **5.1.1. Efeito da quantidade de tensoativo nos sistemas com óleo de Pracaxi**

Neste trabalho, foram feitas formulações de protetores solares variando-se a quantidade de tensoativo em 20, 30, 40, 50 e 60%, e a quantidade de óleo em 10, 20, 30 e 40%. As curvas de SAXS estão apresentadas na Figura 10. Para melhor analisar os dados, foram realizadas comparações entre as curvas das formulações com variação de tensoativo e óleo fixado em 10%. Observou-se a separação das fases das formulações contendo 20% de tensoativo, assim, não foi possível utilizá-las para as análises.

Como pode ser observado na Figura 10, devido a definição e a presença de vários picos nas curvas, pode-se inferir que as formulações apresentam arranjos líquido cristalinos. Para a determinação das suas fases (representadas pelas linhas tracejadas de diferentes cores nos gráficos), utilizou-se as curvas obtidas por SAXS, fazendo-se a correlação entre as distâncias dos picos que se encontram em escala decrescente. Foram adicionados, ao programa citado na subseção 4.4.1, os dados de SAXS, juntamente com a posição do primeiro pico, e assim, identificou-se as mesofases correspondentes aos sistemas analisados. As razões entre as distâncias dos objetos de espalhamento, obtidas para as curvas analisadas (Figura 10), correspondem as apresentadas na Tabela 2. O óleo de Pracaxi puro possui razões indicativas da presença de mesofase cúbica micelar discreta de simetria  $\text{Im}3\text{m}$  (linha tracejada preta). Esta fase possui micelas idênticas em sua matriz e uma complexa organização espacial: dois

canais aquosos contínuos que não se interceptam separados por uma bicamada de tensoativo bicontínua curvada (Huang e Gui, 2018; Hyde, 2002).

**Figura 10.** Curvas da intensidade de espalhamento em função do vetor de espalhamento ( $q$ ), obtidas para as formulações com variação de tensoativo em a) 30%, b) 40%, c) 50% e d) 60%,



que foram comparadas às curvas do óleo de Pracaxi puro.

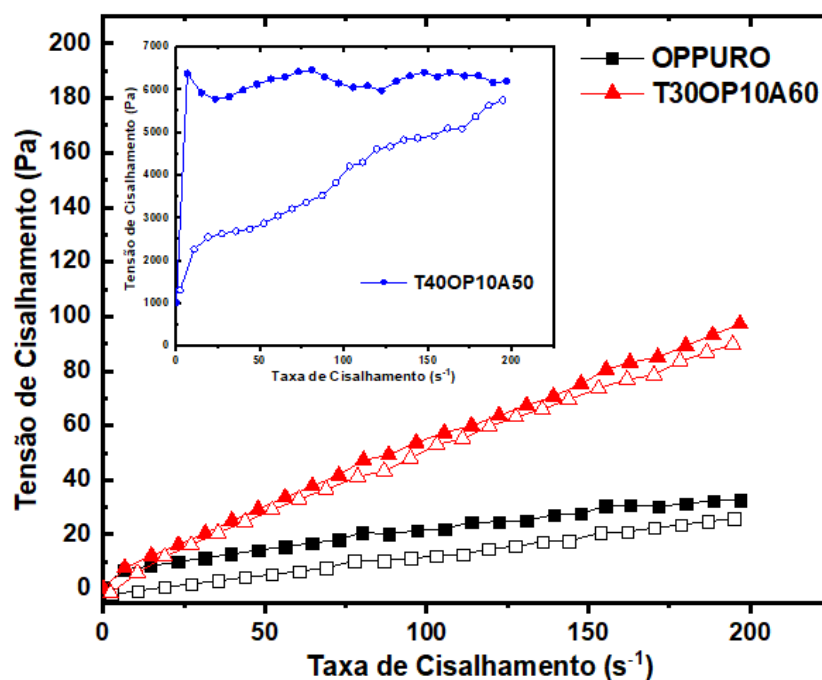
A formulação contendo 30% de tensoativo, apresenta claramente uma única fase, com razões características de fase hexagonal (linha tracejada vermelha). Na formulação com 40 e 50% de tensoativo, é possível observar uma mudança na característica das curvas que passaram a apresentar picos mais estreitos e em maior número, indicando a presença de mistura de fases. Os resultados obtidos para ambas as formulações, indicaram a presença de uma mistura de fases cúbicas. A primeira fase observada é a mesofase cúbica micelar discreta de simetria Fd3m (linhas tracejadas, rosa na formulação com 40% e laranja na formulação com 50% de tensoativo). Esta mesofase possui dois tipos de micelas, ambas quase esféricas, mas que apresentam diferentes diâmetros, 8 micelas grandes inversas e 16 micelas menores, organizadas em rede de

diamantes (Hide, 2002; Pouzot. et al, 2007). A segunda fase observada foi a mesofase cúbica bicontínua de simetria  $Pn3m$  (linha tracejada azul clara nas duas formulações), possuindo alta estruturação e estando organizada na forma de duplo diamante (Hide, 2002). Ao contrário dos demais sistemas, a formulação com 60% de tensoativo apresentada na Figura 10 (d), possui um pico largo e intenso, que é característico de sistemas microemulsionados.

De acordo com as observações realizadas acerca dos resultados de SAXS, pode-se sugerir que a fase cúbica presente no óleo de Pracaxi puro pode influenciar no arranjo estrutural das formulações com 30, 40 e 50% de tensoativo, pois todas apresentaram fases cúbicas ou hexagonais, as quais são características de sistemas bastante estruturados. É possível observar também, uma tendência ao aumento na estruturação das formulações, com o aumento da quantidade de tensoativo. Tal fato pode ser explicado pela tendência que o TWEEN 80 tem em formar uma mistura de fases cúbicas, como a cúbica bicontínua que apresenta alta estruturação e a cúbica micelar discreta de simetria  $Fd3m$ , a qual confere ao sistema estrutura semelhante a gel (Fasolin et. al, 2013; Rodriguez-Abreu et al, 2005; Picone e Cunha, 2013).

Foram feitas análises reológicas de fluxo do óleo de Pracaxi e das formulações contendo óleo fixo em 10%, variando das quantidades de tensoativo em 30 e 40%. As curvas obtidas estão apresentadas na Figura 11. Devido à viscosidade das demais formulações, não foi possível a análise reológica usando a mesma geometria, fato que impossibilita a comparação entre as amostras, por esse motivo não serão apresentadas neste trabalho.

**Figura 11.** Reogramas de fluxo do óleo de Pracaxi puro e das formulações contendo 30% e 40% de tensoativo.



\*As curvas ascendentes são representadas pelos símbolos fechados e as descendentes pelos símbolos abertos.

A partir do gráfico da Figura 11, pode-se observar que tanto o óleo de Pracaxi, quanto a formulação com 30% de tensoativo possuem caráter pseudoplástico, pois, além de não dependerem de uma tensão de cisalhamento inicial para escoar, à medida que se aumenta a taxa de cisalhamento aplicada sobre eles, aumenta também a tendência de suas moléculas a se orientarem em direção a força aplicada, diminuindo sua viscosidade aparente (Brummer, 2006). O caráter pseudoplástico das formulações, foi quantificado utilizando-se o modelo da Equação de Lei de Potência (Oswald-de Waele), como demonstrado na Equação 2, a qual foi apresentada na subseção 4.4.2. A quantificação foi feita através do ajuste das curvas reológicas em um software gráfico, em que a qualidade do ajuste é dada pelo valor de  $R^2$ , pois quanto mais o seu valor aproxima-se de 1, maior é a qualidade e confiabilidade do ajuste.

Sistemas com relação linear entre taxa de cisalhamento e tensão de cisalhamento, são chamados de fluídos Newtonianos e apresentam índice de fluxo ( $n$ ) igual a 1. Quando a relação entre a taxa de cisalhamento e a tensão de cisalhamento dos sistemas não é linear, os mesmos podem ser considerados

fluídos não-Newtonianos. As amostras podem apresentar comportamento pseudoplástico, com  $n < 1$ , ou comportamento dilatante, com valor de  $n > 1$  (Seixas e Serra, 2014). Os índices de fluxo, de consistência e o  $R^2$  obtidos para as formulações, estão apresentados na Tabela 3.

**Tabela 3.** Valores obtidos para o índice de fluxo ( $n$ ), o índice de consistência ( $k$ ) e o  $R^2$  do óleo de Pracaxi puro e da formulação com 30% de tensoativo.

Formulações	Índice de fluxo $n$ (adimensional)	Índice de consistência $k$ (Pa.s)	$R^2$
<b>OPPURO</b>	0,57	1,65	0,9910
<b>T30OP10A60</b>	0,84	1,17	0,9990

Na Tabela 3, estão apresentados os valores de  $R^2$  tanto para o óleo de Pracaxi puro, quanto para a formulação com 30% de tensoativo. Pode-se notar que em ambos os casos os valores se aproximam de 1, fato que indica boa qualidade do ajuste das curvas e confiabilidade nos demais dados obtidos a partir do mesmo.

O óleo de Pracaxi, apresenta valor de índice de fluxo 0,57, que confirma acentuado caráter pseudoplástico ao sistema. Tal resultado está de acordo com as análises por SAXS, que indicam a formação de uma fase cúbica micelar discreta de simetria  $Im3m$ , a qual possui baixa viscosidade, podendo assim ser medida por reologia de fluxo (Hide, 2002). Fato que pode ser comprovado pelo valor de índice de consistência da formulação, que é 1,65 Pa.s, indicativo de baixa viscosidade aparente. O reograma de fluxo do óleo apresenta também, tixotropia, que indica dependência do tempo de aplicação do cisalhamento para que o sistema possa recuperar sua viscosidade aparente.

O valor de índice de fluxo calculado para a formulação com 30% de tensoativo foi de 0,84, que indica um baixo caráter pseudoplástico da formulação. A baixa viscosidade aparente do sistema foi comprovada pelo valor de índice de consistência calculado, que foi de 1,17 Pa.s. Estes resultados corroboram com as análises por SAXS, as quais indicam a presença de um arranjo hexagonal nas formulações, que assim como o óleo puro, apresenta viscosidade aparente adequada para ser medida por reologia de fluxo. Pode-se observar baixo tixotropia presente no reograma da amostra.

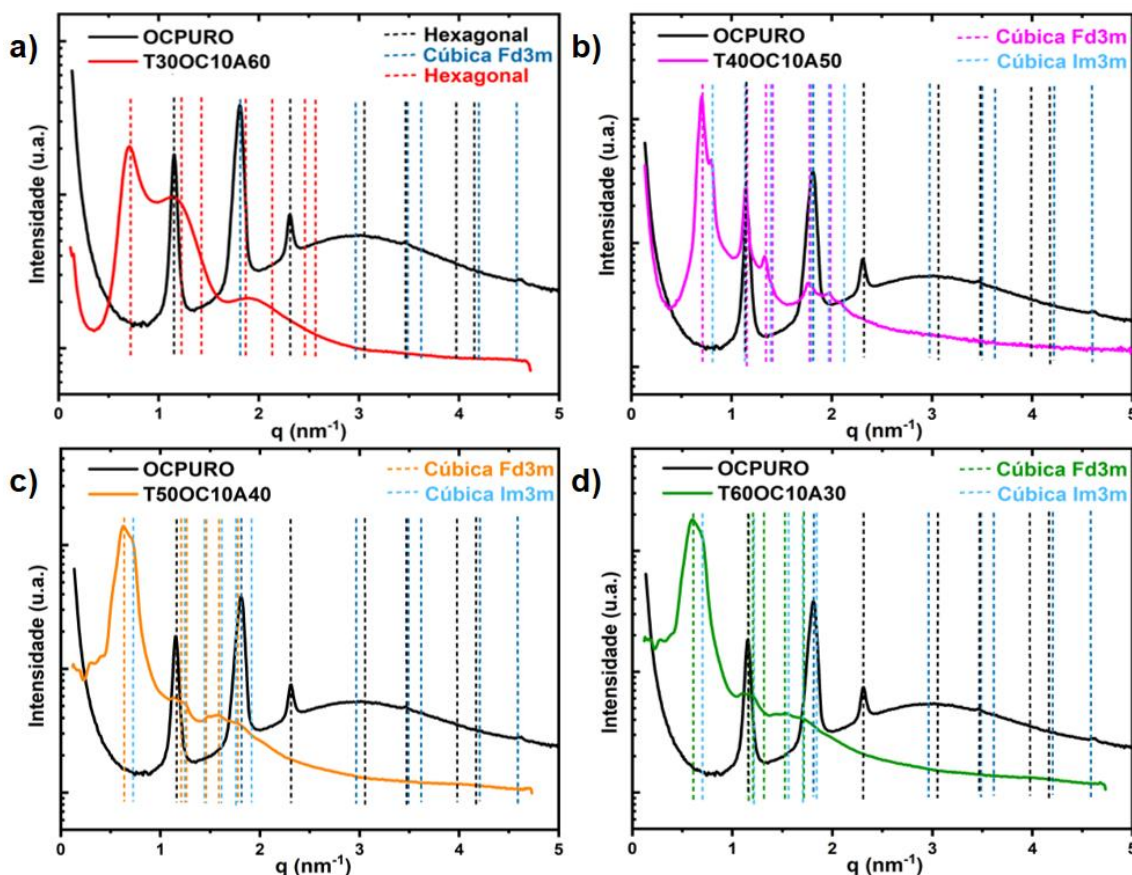
A formulação contendo 40% de tensoativo, apresentada como *inset* na Figura 11, possui alta viscosidade não podendo assim, ser medida por reologia de fluxo. Desta forma, não foi possível calcular os seus índices de fluxo e de consistência. Os resultados se encontram em acordo com as análises visuais da amostra, a qual apresenta aspecto opaco e viscoso, e com as curvas de SAXS, as quais mostram que o sistema possui uma mistura de fases cúbicas, que podem ocorrer devido a tendência apresentada pelo TWEEN 80 de formar estruturas viscosas semelhantes a gel (Fasolin et. al, 2013; Rodriguez-Abreu et al, 2005; Picone e Cunha, 2013).

É relatado na literatura, que o aumento da quantidade de tensoativo no sistema provoca maior estruturação da formulação e aumento da sua viscosidade, indicando a influência do tensoativo na mudança da sua estruturação (Fasolin et. al, 2013; Picone e Cunha, 2013). O mesmo comportamento foi observado para estas formulações de acordo com os resultados obtidos por SAXS. Comparando-se os resultados de reologia das formulações, vê-se que apenas o sistema com 30% de tensoativo apresenta comportamento pseudoplástico, o qual é satisfatório para o uso em protetores solares. Com a aplicação de uma força, a formulação apresenta boa espalhabilidade devido a redução da viscosidade e após sua aplicação, a formulação retorna a sua viscosidade inicial. Tal comportamento, produz um filme uniforme, o qual é muito importante para que seja obtido um maior fator de proteção solar da formulação (Seixas e Serra, 2014).

#### **5.1.2. Efeito da quantidade de tensoativo nos sistemas com óleo de Coco**

A fim de analisar a influência da quantidade de tensoativo utilizando como fase oleosa o óleo de Coco, foram feitas análises por SAXS. A Figura 12 representa a comparação entre as curvas de SAXS do óleo puro de Coco, com as formulações que contém quantidade de óleo fixadas em 10% e variação da quantidade de tensoativo em 30, 40, 50 e 60%. Observou-se a separação das fases das formulações contendo 20% de tensoativo, desta forma, não foi possível utilizá-las para as análises.

**Figura 12.** Curvas da intensidade de espalhamento em função do vetor de espalhamento ( $q$ ), obtidas para as formulações com variação de tensoativo em a) 30%, b) 40%, c) 50% e d) 60%, que foram comparadas às curvas do óleo de Coco puro.



As curvas de SAXS da Figura 12 apresentam picos definidos e com intensidades decrescentes entre si, o que pode indicar a presença de arranjos líquido cristalinos nas formulações. Assim, como para os sistemas com óleo de Pracaxi, foram determinadas suas mesofases, em que os valores das razões entre as distâncias dos objetos de espalhamento, correspondem aos apresentados na Tabela 2.

O óleo de Coco apresenta uma mistura de fases hexagonal (linha tracejada preta) e cúbica micelar discreta de simetria Fd3m (linha tracejada azul escura). Para a formulação com 30% de tensoativo as razões indicam fase hexagonal no sistema (linha tracejada vermelha). As curvas das formulações com 40, 50 e 60% de tensoativo, apresentaram picos sobrepostos e em maior número, característicos da presença de uma mistura de fases no sistema, as quais foram demarcadas por cores diferentes a fim de melhor identificá-las. A primeira fase determinada foi a cúbica micelar discreta de simetria Fd3m (linhas

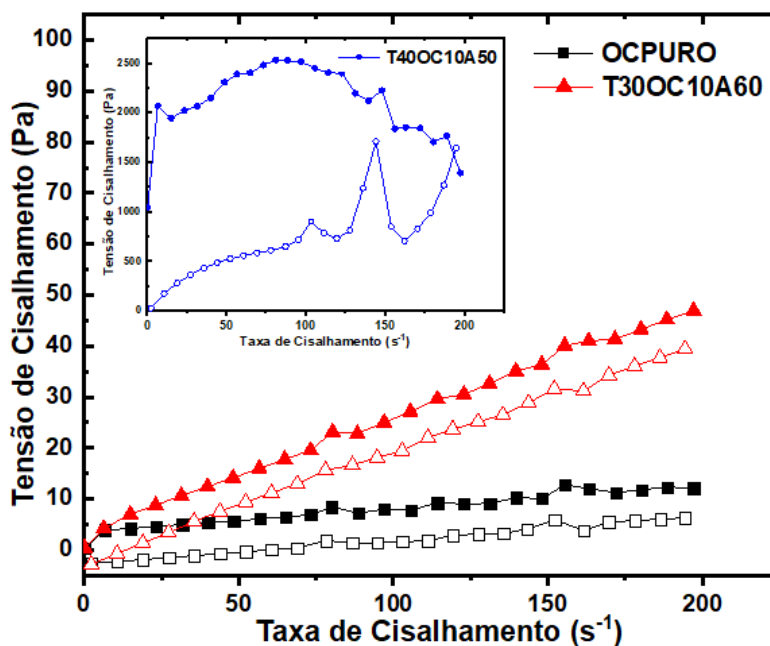


tracejadas rosa na formulação com 40%, laranja na formulação com 50% e verde na que contém 60% de tensoativo). A segunda fase foi a cúbica bicontínua de simetria  $Im3m$  (linha tracejada azul clara). Ainda que as razões entre os objetos espalhadores apresentadas pela fase cúbica micelar discreta  $Im3m$  sejam as mesmas da fase cúbica bicontínua de mesma simetria, sugere-se que as formulações com óleo de Coco e 40, 50 e 60% de tensoativo apresentem a mesofase cúbica bicontínua  $Im3m$  devido à sua alta viscosidade, o que será mostrado pelas análises reológicas.

A partir das comparações entre a curva do óleo puro e as curvas das formulações, pode-se observar que a mistura dos componentes do sistema não modifica a estrutura do óleo puro. Além disso, os valores das razões entre os picos de todas as amostras indicam características de fases bem estruturadas. Tais resultados podem sugerir a contribuição da fase hexagonal do óleo na estruturação do sistema. Assim como observado com o óleo de Pracaxi, o aumento da quantidade de tensoativo no sistema provocou uma tendência ao aumento na estruturação das formulações.

Os reogramas de fluxo do óleo de Coco puro e das formulações com óleo fixo em 10% e variação de 30 e 40% de tensoativo estão apresentados na Figura 13. Ao observar o comportamento das curvas, pode-se inferir que os sistemas se caracterizam como fluídos não-Newtonianos, pois apresentam comportamento não linear entre os eixos da tensão e da taxa de cisalhamento nos gráficos.

**Figura 13.** Reogramas de fluxo do óleo de Coco puro e das formulações contendo 30% e 40% de tensoativo.



\*As curvas ascendentes são representadas pelos símbolos fechados e as descendentes pelos símbolos abertos.

A partir dos reogramas (Figura 13) do óleo de Coco puro e da formulação com 30% de tensoativo, pode-se observar que os sistemas se caracterizam como pseudoplásticos. A fim de quantificar o caráter pseudoplástico das amostras, utilizou-se o modelo matemático de Lei de Potência (Oswald-de Waele) o qual permitiu obter os índices de fluxo ( $n$ ), de consistência ( $k$ ) e o  $R^2$  das formulações que estão apresentados na Tabela 4.

**Tabela 4.** Valores obtidos para o índice de fluxo ( $n$ ), o índice de consistência ( $k$ ) e o  $R^2$  da formulação com 30% de tensoativo e do óleo de Coco puro.

Formulações	Índice de fluxo $n$ (adimensional)	Índice de consistência $k$ (Pa.s)	$R^2$
OCPURO	0,50	0,86	0,9425
T30OC10A60	0,84	0,56	0,9961

Os valores de  $R^2$  obtidos tanto para o óleo de Coco puro, quanto para a formulação com 30% de tensoativo aproximam-se de 1, tal fato é indicativo de boa qualidade do ajuste das curvas e confiabilidade nos demais dados obtidos a partir do mesmo.

O óleo de Coco puro, apresenta índice de fluxo 0,50, valor que confirma o alto caráter pseudoplástico do sistema. Tal resultado está de acordo com o obtido por SAXS, o qual indica que o óleo possui arranjo estrutural formado pela mistura de fases cúbica Fd3m e hexagonal. Por possuir no seu arranjo intrínseco uma mistura de fases que proporciona ao sistema viscosidade intermediária, o óleo possui viscosidade adequada para ser medido por reologia de fluxo, como pode ser comprovado pelo baixo valor de índice de consistência 0,86 Pa.s.

O valor do índice de fluxo da formulação com 30% de tensoativo é 0,84, que indica um baixo caráter pseudoplástico do sistema, estando de acordo com os resultados obtidos por SAXS, que indicam a presença de um arranjo hexagonal da formulação. O valor de índice de consistência calculado para esta formulação foi de 0,56 Pa.s, demonstrando que a mesma possui baixa viscosidade.

A formulação com 40% de tensoativo, apresentada como *inset* na Figura 12, não pode ser analisada por reologia de fluxo devido a sua alta viscosidade, assim, não foi possível calcular seus índices de fluxo e de consistência. Tal resultado também está de acordo com a análise por SAXS, que sugere a presença de uma mistura de arranjos cúbicos (fase cúbica micelar discreta Fd3m e fase cúbica bicontínua Im3m), do sistema de alta viscosidade, fato que pode ocorrer devido a tendência apresentada pelo TWEEN 80 de formar estruturas com viscosidade maior (Fasolin et. al, 2013; Rodriguez-Abreu et al, 2005; Picone e Cunha, 2013).

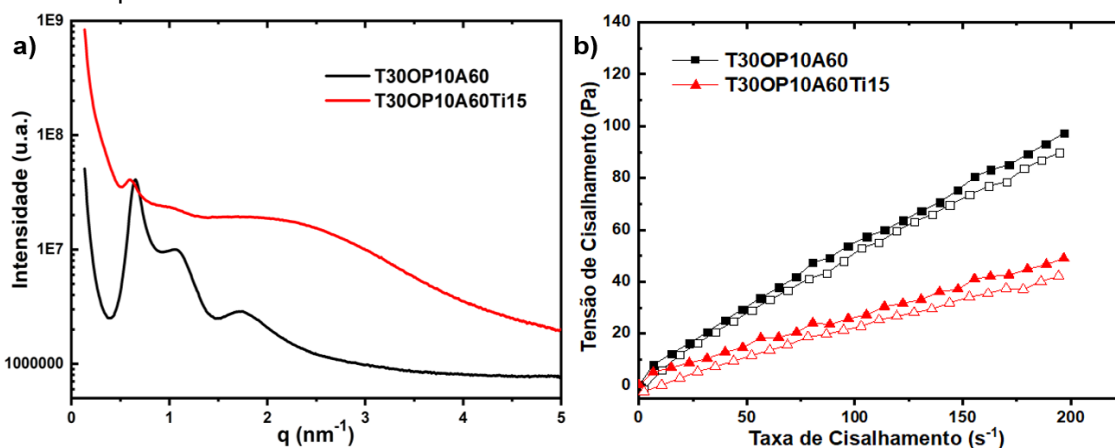
A partir dos resultados obtidos para as formulações contendo óleo de Coco, é possível observar que ocorreram comportamentos semelhantes aos das formulações com óleo de Pracaxi. Nos dois tipos de formulações, o aumento da quantidade de tensoativo até 40% provoca maior estruturação da formulação e aumento da sua viscosidade, indicando influência do tensoativo na mudança da estruturação do sistema (Fasolin et. al, 2013; Picone e Cunha, 2013). Além disso, é possível observar que ambos os sistemas com 30% de tensoativo apresentam comportamento pseudoplástico satisfatório para o uso em protetores solares, o qual pode produzir um filme uniforme, proporcionando melhor fator de proteção solar à formulação (Seixas e Serra, 2014).

## 5.2. Influência das nanopartículas de dióxido de titânio na estrutura das formulações de protetores solares

As formulações contendo 30% de tensoativo foram as que apresentaram melhor comportamento reológico para o uso em protetores solares e, portanto, foram estudadas com a adição de nanopartículas de dióxido de titânio a fim de comparar suas características físico-químicas e avaliar o papel das nanopartículas na estabilidade nanoestrutural das mesofases. Na Figura 14 estão apresentadas as curvas de SAXS (a) e reologia de fluxo (b) para as formulações contendo óleo de Pracaxi e 30% de tensoativo, com e sem nanopartículas de dióxido de titânio.

Pode-se observar que os picos da amostra contendo dióxido de titânio são mais alargados, porém permanecem praticamente na mesma posição. Tal mudança pode indicar que a adição das nanopartículas modifica a interação entre os componentes da formulação, conferindo ao sistema a mesma fase cristalina, porém menos ordenada. Esta hipótese pode ser confirmada analisando-se os reogramas de fluxo das amostras.

**Figura 14.** Curvas de SAXS (a) e reogramas de fluxo (b) das formulações T30OP10A60 com e sem nanopartículas de dióxido de titânio.



\*Nos reogramas as curvas ascendentes são representadas pelos símbolos fechados e as descendentes pelos símbolos abertos.

Os valores de  $R^2$  obtidos para as formulações com e sem nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , aproximam-se de 1, indicativos de boa qualidade do ajuste das curvas. O valor de índice de fluxo das formulações, que está apresentado na Tabela 5, é igual a 0,84 tanto na formulação sem dióxido de titânio, quanto na formulação com adição de dióxido de titânio. Tal valor indica que a adição do  $\text{TiO}_2$  à

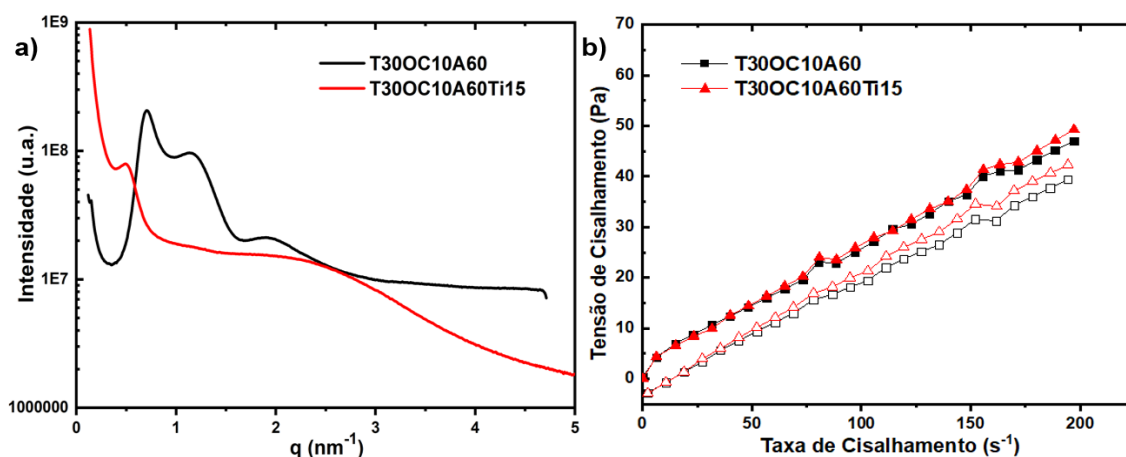
formulação não provocou modificação nas propriedades do sistema, pois ambos apresentam baixo caráter pseudoplástico. A viscosidade aparente dos sistemas também foi avaliada após a adição do  $\text{TiO}_2$ , em que o valor de índice de consistência diminuiu de 1,17 Pa.s, na formulação sem as nanopartículas, para 0,57 Pa.s, na formulação que as contém, podendo indicar diminuição da viscosidade aparente do sistema com  $\text{TiO}_2$ . A partir dos resultados, pode-se observar que a adição das nanopartículas ao sistema, provoca uma pequena alteração na interação entre seus componentes, confirmando os resultados obtidos por SAXS.

**Tabela 5.** Valores obtidos para o índice de fluxo ( $n$ ) e o índice de consistência ( $k$ ) das formulações T30OP10A60 e T30OP10A60Ti15, respectivamente.

Formulações	Índice de fluxo $n$ (adimensional)	Índice de consistência $k$ (Pa.s)	$R^2$
<b>T30OP10A60</b>	0,84	1,17	0,9990
<b>T30OP10A60Ti15</b>	0,84	0,58	0,9955

A Figura 15 mostra as curvas de SAXS (a) e os reogramas de fluxo (b) das formulações contendo óleo de Coco e 30% de tensoativo, com e sem nanopartículas de dióxido de titânio. As curvas de SAXS mostram que a adição das nanopartículas causa alteração na interação entre os componentes do sistema, bem como alteração na sua estrutura.

**Figura 15.** Curvas de SAXS (a) e reogramas de fluxo (b) das formulações T30OC10A60 com e sem nanopartículas de dióxido de titânio.



\*Nos reogramas as curvas ascendentes são representadas pelos símbolos fechados e as descendentes pelos símbolos abertos.

A qualidade do ajuste das curvas foi comprovada através dos valores de  $R^2$ , os quais aproximaram-se de 1, indicando confiabilidade dos demais dados obtidos por meio do ajuste. A partir dos reogramas de fluxo apresentados na Figura 15, é possível observar que ocorreu mudança do caráter pseudoplástico das formulações com a adição das nanopartículas. Essa mudança é comprovada pelos valores de índice de fluxo dos sistemas que aumentam de 0,84, na formulação sem as nanopartículas para 0,87 nas formulações que as contém. Esses valores indicam moderada diminuição do caráter pseudoplástico da amostra quando o dióxido de titânio é adicionado. Houve também uma baixa diminuição da viscosidade aparente do sistema, podendo ser comprovada pela diminuição do índice de consistência com a adição do  $TiO_2$ , em que o valor de 0,56 Pa.s na formulação sem as nanopartículas, diminui para 0,50 Pa.s na formulação que as contém. Tais resultados comprovam as observações realizadas a partir das curvas de SAXS.

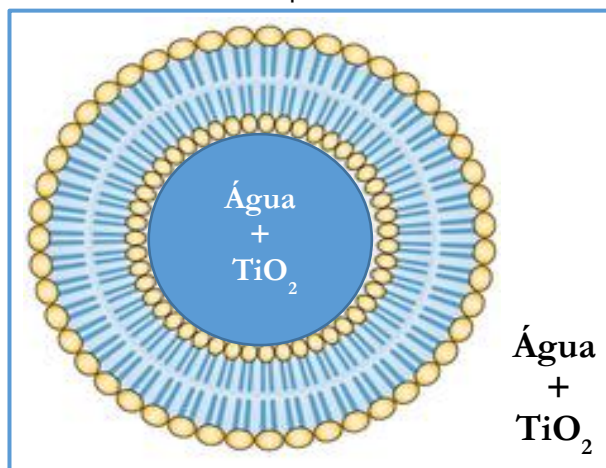
**Tabela 6.** Valores obtidos para o índice de fluxo (n) e o índice de consistência (k) das formulações T30OC10A60 e T30OC10A60Ti15, respectivamente.

<b>Formulações</b>	<b>Índice de fluxo n (adimensional)</b>	<b>Índice de consistência k (Pa.s)</b>	<b><math>R^2</math></b>
<b>T30OC10A60</b>	0,84	0,56	0,9961
<b>T30OC10A60Ti15</b>	0,87	0,50	0,9963

As curvas de SAXS contendo 30% de tensoativo e nanopartículas de  $TiO_2$  obtidos para os sistemas tanto com óleo de Coco, quanto com óleo de Pracaxi, apresentam picos alargados, os quais dificultam a identificação da mesofase líquido cristalina da formulação. Tais resultados podem ser explicados por uma hipótese ainda em estudo, a qual sugere que o  $TiO_2$  associado ao TWEEN 80, pode ter imposto uma nova estruturação ao sistema, com a inserção da nanopartícula no meio de uma micela do tipo casca-carço, como mostrado na Figura 16. Sistemas coloidais desse tipo podem possuir em micelas normais um caroço hidrofílico e uma casca altamente complexa envolvendo o tensoativo. Desta forma, a hipótese para os sistemas apresentados neste trabalho, é de que o caroço da micela é formado por uma porção de água contendo também o  $TiO_2$

e ao redor se encontra a casca, formada por uma estrutura bicontínua de tensoativo, com seus grupos hidrofílicos rodeados por uma camada aquosa. Sistemas contendo micelas do tipo casca-caroço são muito desejados em cosméticos, pois proporcionam maior estabilidade ao meio e no caso do filtro solar inorgânico, ajuda também a evitar atividade fotocatalítica do  $\text{TiO}_2$  (Aizawa, 2009; Aizawa, 2010; Miloudi et al, 2017).

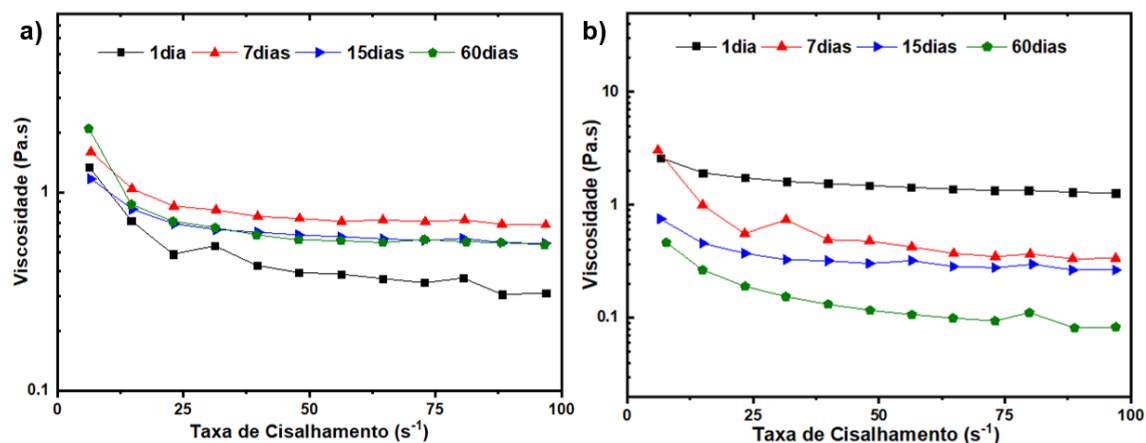
**Figura 16.** Representação de uma micela do tipo casca-caroço, com a inserção de nanopartículas de dióxido de titânio na fase aquosa.



### 5.3. Avaliação da influência do tempo na estabilidade física das formulações

Com o objetivo de avaliar a estabilidade física dos sistemas ao longo do tempo, análises reológicas de fluxo foram feitas para as formulações com 30% de tensoativo, 10% de óleo de Pracaxi, com e sem a presença de dióxido de titânio, nos dias 1, 7, 15 e 60 após o preparo das formulações. Devido a ocorrência de problemas no equipamento, não foi possível fazer a análise do 30º dia após o preparo das formulações. Na Figura 17, estão apresentadas as curvas de viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento dos sistemas a) T30OP10A60 e b) T30OP10A60Ti15.

**Figura 17.** Curvas de viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento das formulações a) T30OP10A60 e b) T30OP10A60Ti15, medidos em 1, 7, 15 e 60 dias após a preparação.



Na Figura 17 (a), pode-se observar comportamento semelhante da formulação sem o TiO<sub>2</sub> nos diferentes dias de análise, pois, todas as curvas mostraram diminuição da viscosidade aparente com o aumento da taxa de cisalhamento, fato que pode indicar um caráter pseudoplástico nos sistemas. Nota-se que no 1º dia de análise, a formulação apresenta menor viscosidade aparente comparada aos demais dias, tal fato pode acontecer pois a formulação precisa de mais tempo para adquirir estabilidade. Nos demais dias de análise, foi possível notar que o sistema apresentou viscosidades aparentes de valores semelhantes, indicando que a formulação permanece estável com o passar do tempo (Seixas e Serra, 2014).

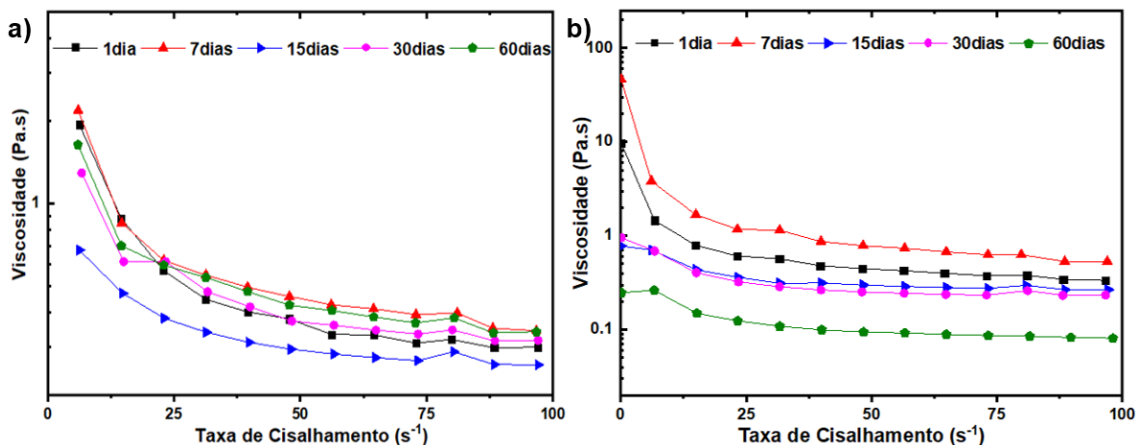
O sistema da Figura 17 (b), apresenta diminuição da viscosidade aparente com o aumento da taxa de cisalhamento, indicando que a adição das nanopartículas ao sistema não alterou o comportamento do mesmo. Porém, nota-se que no primeiro dia de análise a viscosidade aparente do sistema é mais alta que nos demais dias, havendo um abaixamento constante com o passar do tempo. Fato que foi observado também por meio do aspecto visual da amostra, pois com o passar dos dias, houve a deposição de parte do dióxido de titânio no fundo do recipiente, tornando a parte sobrenadante mais fluida.

Foi feita também, a avaliação da estabilidade com o tempo das formulações com 30% de tensoativo, 10% de óleo de Coco, com e sem as nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, após 1, 7, 15, 30 e 60 dias do preparo dos sistemas. As



curvas de viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento, estão apresentados na Figura 18, sendo a) T30OC10A60 e b) T30OC10A60Ti15.

**Figura 18.** Curvas de viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento das formulações a) T30OC10A60 e b) T30OC10A60Ti15, medidos em 1, 7, 15, 30 e 60 dias após a preparação.



Na Figura 18 (a), pode-se observar a presença de um caráter pseudoplástico no sistema, o qual não se altera ao longo dos dias, como observado para a formulação com óleo de Pracaxi. É possível observar também, que com o passar do tempo não há grande variação da viscosidade aparente do sistema, indicando que a formulação permanece estável com o passar dos dias (Seixas e Serra, 2014). A única variação no comportamento do sistema, pode ser observada na curva do 15º dia de análise, que mostra diminuição da viscosidade aparente do sistema, comparando-se as demais medidas, tal mudança pode estar relacionada à variações ou erros durante o momento da análise.

Ao observar a Figura 18 (b), nota-se que a adição das nanopartículas não alterou o comportamento do sistema, que continua sendo pseudoplástico. Porém, nota-se uma tendência a diminuição da viscosidade aparente da formulação com o passar dos dias, fato também observado no aspecto visual das amostras e semelhante ao comportamento da formulação contendo óleo de Pracaxi e TiO<sub>2</sub>.

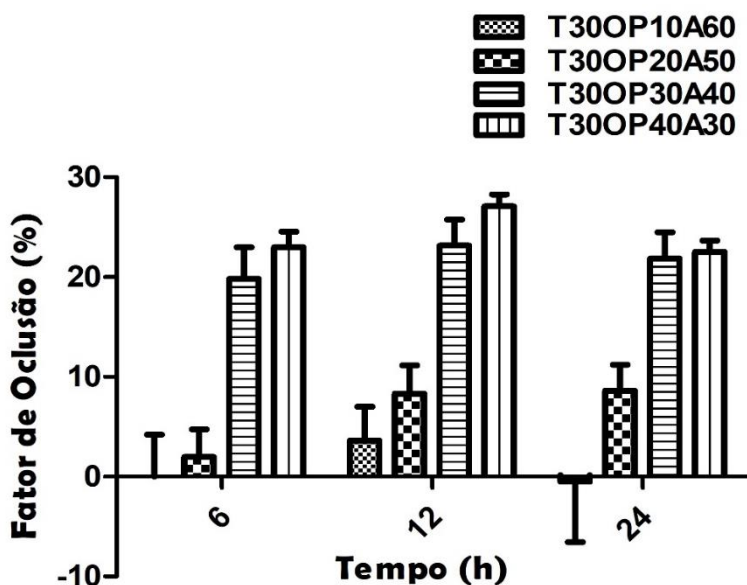
A diminuição da viscosidade aparente com o tempo, dos sistemas contendo dióxido de titânio, pode estar associada a presença de elevada densidade eletrônica na superfície das nanopartículas. Tal fato ocorre pela presença de uma grande quantidade do PTSH, cuja função é evitar a

aglomeração das nanopartículas no sistema (Manaia et. al, 2012). Porém, supõe-se que a interação das cargas superficiais presentes nas nanopartículas com as cargas presentes em solução, pode causar mudança no comportamento do sistema com o tempo, diminuindo a estabilidade da formulação e provocando a decantação do  $\text{TiO}_2$ .

#### 5.4. Avaliação *in vitro* do efeito oclusivo das formulações

O efeito oclusivo de formulações cosméticas consiste na formação de um filme hidrofóbico sobre a pele, que atua como barreira para impedir a perda excessiva de umidade, mantendo sua hidratação (Wissing e Müller, 2002). Substâncias oclusivas que podem estar presentes em formulações cosméticas são geralmente os óleos vegetais e as nanopartículas. Os óleos podem melhorar a capacidade oclusiva das formulações devido a sua característica hidrofóbica e as nanopartículas devido aos seus pequenos tamanhos e capacidade de formar um filme após sua aplicação, diminuindo a perda de água do sistema (Wissing e Müller, 2002). Assim, as formulações contendo tensoativo fixo em 30% e variação das quantidades de óleo de Pracaxi em 10, 20, 30 e 40%, foram submetidas ao teste *in vitro* de fator de oclusão, utilizando o método de Vringer. Os resultados estatísticos desse teste estão apresentados na Figura 19.

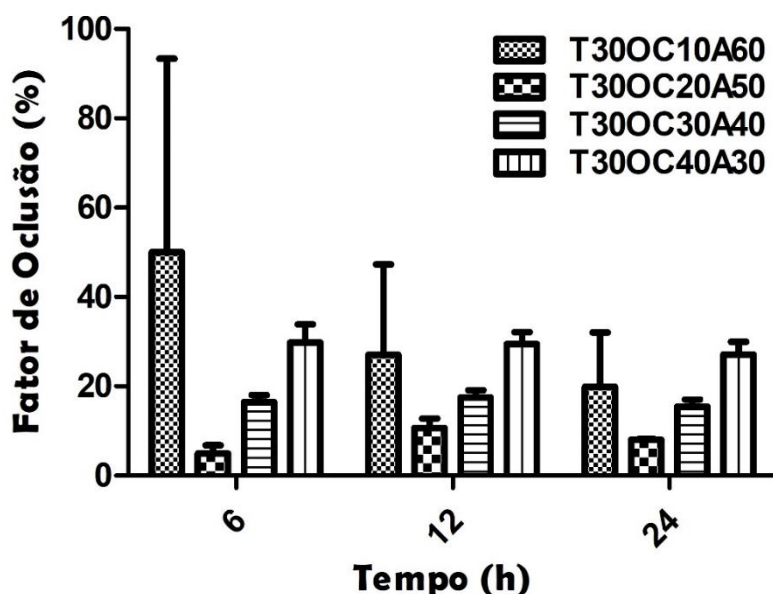
**Figura 19.** Diagrama de barras representativo da variação do fator de oclusão com o tempo, das formulações com tensoativo fixo em 30% e variação das quantidades de óleo de Pracaxi em 10, 20, 30 e 40%.



No gráfico da Figura 19, é possível observar que o aumento da quantidade de óleo de Pracaxi nas formulações, implica em um também aumento das suas capacidades oclusivas e que houve uma baixa variação desses valores com o tempo de análise. Como já citado, tal fato acontece, pois uma maior quantidade de óleo de Pracaxi pode formar um filme hidrofóbico mais eficaz contra a perda de água do sistema ao longo do tempo.

Os resultados da capacidade oclusiva das formulações contendo óleo de Coco, estão apresentados na forma de diagrama de barras na Figura 20. O teste foi realizado com as formulações contendo tensoativo fixo em 30% e variação das quantidades de óleo de Coco em 10, 20, 30 e 40%.

**Figura 20.** Diagrama de barras representativo da variação do fator de oclusão com o tempo, das formulações com tensoativo fixo em 30% e variação das quantidades de óleo de Coco em 10, 20, 30 e 40%.



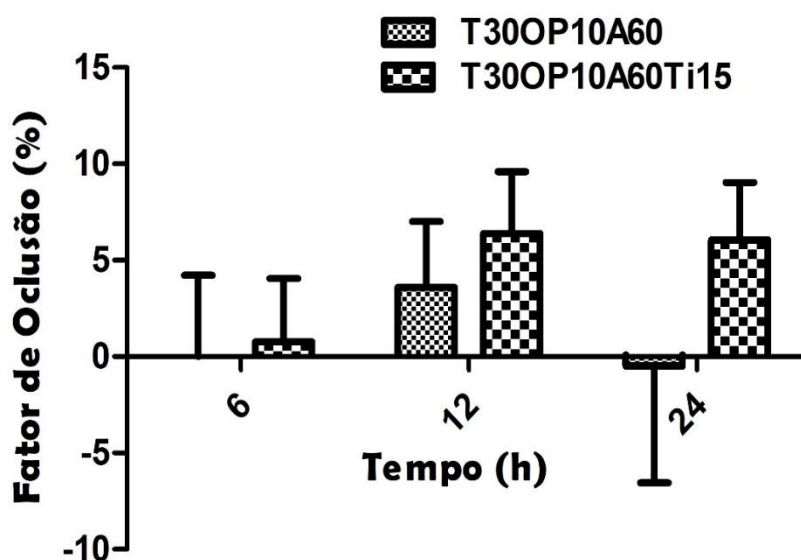
A partir do diagrama, é possível observar que no início da análise a formulação contendo a menor quantidade de óleo apresenta fator de oclusão superior as demais e esse valor vai diminuindo gradativamente com o passar do tempo. O comportamento apresentado pela formulação não é esperado, pois devido a presença de menos óleo na sua composição, o sistema deveria apresentar menor capacidade oclusiva. Tal resultado, pode estar associado aos erros estatísticos presentes no teste oclusivo de Vringer.

As demais formulações seguem a relação diretamente proporcional entre capacidade oclusiva e quantidade de óleo, mantendo-se sem grandes variações

de capacidade oclusiva ao longo do tempo de análise. Estes resultados se assemelham aos obtidos para os sistemas com óleo de Pracaxi (não mostrados aqui), em que maiores quantidades de óleo permitem a formação de filmes hidrofóbicos mais eficazes contra a perda de água do sistema ao longo do tempo (Wissing e Müller, 2002).

Foi realizada também a avaliação do efeito das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  na capacidade oclusiva das formulações. Para este estudo comparou-se os sistemas com 30% de tensoativo, 10% de óleo de Pracaxi e 60% de água, com e sem a presença do  $\text{TiO}_2$ . As formulações com menor quantidade de óleo foram escolhidas para a análise por apresentarem melhor apelo cosmético, pois formulações com menor caráter oleoso têm aceitação mais satisfatória pelos consumidores para o uso tópico. Os resultados obtidos, estão apresentados na Figura 21, na forma de diagrama de barras.

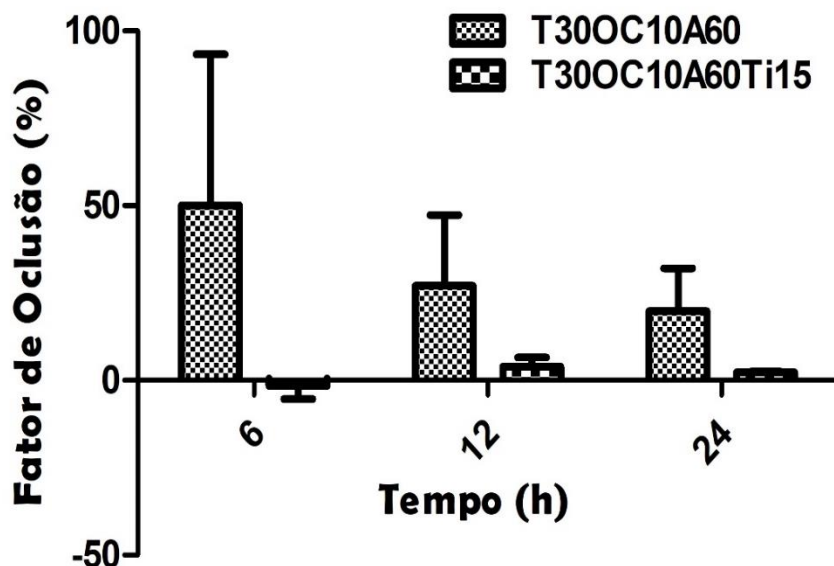
**Figura 21.** Diagrama de barras representativo da variação do fator de oclusão com o tempo das formulações T30OP10A60 com e sem nanopartículas de dióxido de titânio.



Através do diagrama da Figura 21, é possível observar que a formulação contendo as nanopartículas, apresenta maior fator de oclusão comparado à formulação que não as contém. Este comportamento deve-se ao pequeno tamanho das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  e sua capacidade de formar um filme após aplicação, que favorece a diminuição da perda de água do sistema (Wissing e Müller, 2002; Swarnavalli et al, 2016).

Na Figura 22, está apresentada a comparação entre as capacidades oclusivas das formulações com 30% de tensoativo, 10% de óleo de Coco e 60% de água, com e sem a presença do  $\text{TiO}_2$ .

**Figura 22.** Diagrama de barras representativo da variação do fator de oclusão com o tempo, das formulações T30OC10A60 com e sem nanopartículas de dióxido de titânio.



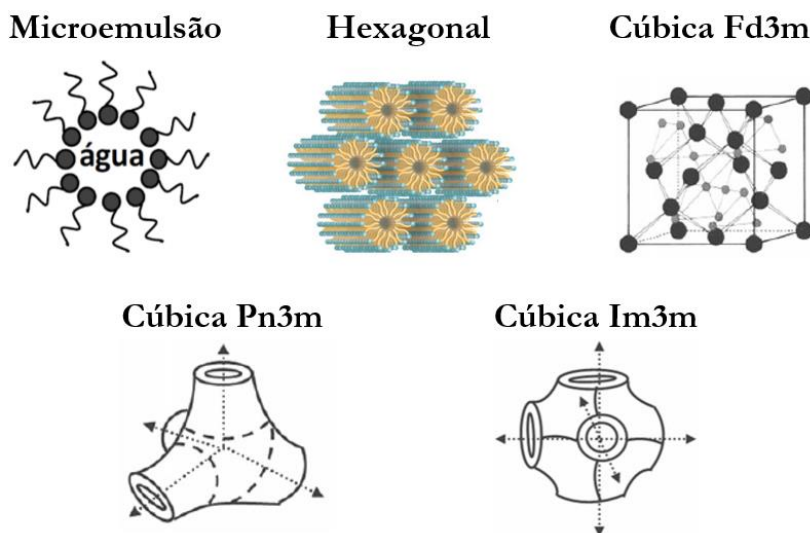
A partir da Figura 22, pode-se observar que a presença das nanopartículas de dióxido de titânio na formulação, provocou a diminuição do fator de oclusão da mesma. Tal resultado não era esperado, porém aponta para uma mudança significativa na estruturação do sistema como um todo, essa modificação considerável já foi indicada nas análises de SAXS e reologia e está atualmente em estudo.

### 5.5. Discussão geral

As formulações contendo 20% de TWEEN 80 não foram analisadas, pois observou-se a separação das fases. Tal fato acontece, pois, em sistemas com maior quantidade de água, comparada à de tensoativo, as moléculas anfifílicas ficam lado a lado na interface da água. Para que micelas sejam formadas, é necessário que a quantidade de tensoativo presente no meio, exceda a concentração micelar crítica, com o aumento dessa quantidade de moléculas anfifílicas as micelas poderão ser organizadas em cristais líquidos de diferentes estruturas (Huang e Gui, 2018).

As análises por SAXS e reologia relacionam-se com a interação entre os componentes que formam os sistemas. A partir dos resultados de SAXS, é possível classificar as fases líquido cristalinas presentes nos sistemas, as quais têm maior estruturação segundo a ordem: cúbica micelar discreta < lamelar < hexagonal < cúbica (Hyde, 2002). A representação das estruturas presentes nas formulações utilizadas neste trabalho, pode ser observada na Figura 23. Utilizando-se a reologia, pode-se ter uma indicação da ordenação do material através das suas propriedades mecânicas. Assim, se um sistema tem baixo caráter pseudoplástico, ele é menos ordenado, estando desta forma, mais relacionado às fases lamelar-hexagonal. Em contrapartida, sistemas com maior caráter pseudoplástico apresentam maior ordenação, relacionando-se às fases hexagonal-cúbica, comportamento que também pode ser observado nos sistemas bem estruturados semelhantes a gel. Microemulsões são fluídos Newtonianos que apresentam curvas reológicas com relação linear entre tensão de cisalhamento e taxa de cisalhamento e que nas curvas de SAXS, possuem um único pico largo e intenso.

**Figura 23.** Representação estrutural de uma microemulsão do tipo água/óleo e de mesofases líquido cristalinas: hexagonal, cúbica micelar discreta Fd3m, cúbica bicontínua Pn3m e cúbica bicontínua Im3m.



**Fonte.** Adaptado de Kulkarni, 2011 e Particle Sciences, 2012.

Os resultados de SAXS e reologia de fluxo para as formulações tanto com óleo de Pracaxi, quanto com óleo de Coco, indicaram que o aumento da

quantidade de tensoativo no sistema, provoca uma tendência ao aumento na estruturação e viscosidade das formulações. A explicação para esse comportamento deve-se a tendência que o TWEEN 80 apresenta em formar uma mistura de fases cúbicas, em que a cúbica bicontínua apresenta alta estruturação e a cúbica micelar discreta de simetria  $Fd3m$  dá ao sistema estrutura semelhante a gel. Não foram encontrados na literatura trabalhos que mostrem a presença de misturas de fase em sistemas contendo o Tween 80, portanto, sugere-se que os óleos utilizados neste trabalho, por apresentarem uma estrutura bem definida, favoreçam a formação de mistura de fases. As formulações com 60% de tensoativo apresentam desvio do comportamento citado anteriormente, apresentando menores estruturações comparadas aos sistemas contendo menos tensoativo, desta forma, serão feitos mais estudos para que tal comportamento possa ser explicado. Foi possível observar que apenas a formulação com 30% de tensoativo apresenta comportamento pseudoplástico, o qual é satisfatório para o uso em protetores solares. Esse comportamento é desejado pois, com a aplicação de uma força a formulação apresenta boa espalhabilidade e após sua aplicação, a mesma retorna a sua viscosidade inicial. Assim, um filme uniforme é produzido, o qual é muito importante para que seja obtido maior fator de proteção solar da formulação.

A presença do dióxido de titânio nas formulações contendo óleo de Pracaxi e nas que contém óleo de Coco, também foi analisada por SAXS e reologia de fluxo. A partir dos resultados obtidos, foi possível observar que a interação entre os componentes da formulação contendo óleo de Pracaxi é mais forte que nas que contém óleo de Coco. Tal constatação foi feita pois, no sistema com óleo de Pracaxi, a adição do  $TiO_2$  provocou baixa alteração na interação entre os seus componentes e nas formulações com óleo de Coco, a presença das nanopartículas provocou alteração na estrutura do sistema. As curvas de SAXS obtidas para as formulações tanto com óleo de Coco, quanto com óleo de Pracaxi, apresentaram um único pico largo, fato que pode ser explicado por uma hipótese ainda em estudo. Sugere-se que o  $TiO_2$  associado ao TWEEN 80 pode ter imposto uma nova estruturação ao sistema, a qual pode ocorrer com a inserção da nanopartícula no meio de uma micela do tipo casca-caroço.

A estabilidade das formulações com o tempo, foi avaliada utilizando-se reologia de fluxo. As curvas de viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento, mostraram uma tendência à manutenção da estabilidade dos sistemas contendo tanto óleo de Pracaxi, quanto óleo de Coco, sem a presença do  $\text{TiO}_2$ . Em contrapartida, a adição das nanopartículas aos sistemas, provocou diminuição da sua viscosidade aparente com o passar do tempo de análise. Desta forma, supõe-se que a presença de elevada densidade eletrônica na superfície das nanopartículas, pode provocar interação com as cargas presentes na formulação, causando alteração no comportamento do sistema com o tempo, diminuindo sua estabilidade.

Foi avaliado, o efeito oclusivo *in vitro* das formulações com 30% de tensoativo e variação das quantidades de água e óleo. Na comparação entre as capacidades oclusivas das formulações com os diferentes óleos, observa-se um comportamento inverso. Enquanto o sistema contendo óleo de Pracaxi apresenta capacidade oclusiva aumentada, com o aumento da quantidade de óleo, o maior fator oclusivo da formulação com óleo de Coco acontece na presença de apenas 10% de óleo. Porém, foi observado que as formulações com menores quantidades de óleo de Pracaxi e de óleo de Coco, apresentaram desvios do comportamento esperado. Tais resultados podem estar associados a possíveis erros estatístico presentes no teste oclusivo de Vringer, o qual é dependente de fatores extrínsecos como umidade do ar e temperatura do ambiente durante o período em que é feita a análise.

O teste oclusivo *in vitro* foi realizado também, para avaliar a influência da presença do  $\text{TiO}_2$  nas formulações. Resultados inversos também foram obtidos com a adição das nanopartículas nas diferentes formulações. Nos sistemas com óleo de Pracaxi, a presença do dióxido de titânio implica em um aumento do fator de oclusão comparado à formulação que não o contém, estando de acordo com os demais resultados. Em contrapartida, na formulação com óleo de Coco, houve a diminuição do fator de oclusão com a adição do  $\text{TiO}_2$ . Tal resultado aponta para uma mudança significativa na estruturação do sistema contendo óleo de Coco, a qual já foi indicada nas análises de SAXS e reologia e está atualmente em estudo.



## 6. CONCLUSÕES

A partir das análises por SAXS e reologia de fluxo, foi possível inferir que o aumento da quantidade de tensoativo nos sistemas contendo óleo de Pracaxi e nos que contém óleo de Coco, provocou a ocorrência de uma mistura de fases cúbicas, conferindo ao sistema estrutura viscosa semelhante a gel. Foi observado também, que somente as formulações contendo 30% de tensoativo apresentaram caráter pseudoplástico, o que é desejado em protetores solares. Portanto, a estas formulações foram adicionadas as nanopartículas e suas propriedades físico químicas, de estabilidade com o tempo e seu efeito oclusivo foram também avaliados.

A adição das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  às formulações causou alteração na interação entre os componentes do sistema e no caso da formulação contendo óleo de Coco, a adição do  $\text{TiO}_2$  causou também alteração na sua estrutura. Entretanto, tais alterações ainda permitem o uso dessas formulações para aplicação em protetores solares, pois não houve separação de fase.

As formulações sem a presença do dióxido de titânio mostraram uma tendência à manutenção da sua estabilidade com o tempo. Em contrapartida, a presença do  $\text{TiO}_2$  e consequente aumento de cargas superficiais no sistema, provocou alteração no seu comportamento e diminuição da estabilidade das formulações com o tempo.

O teste de oclusão *in vitro* mostrou a tendência ao aumento da capacidade oclusiva nas formulações contendo maiores quantidades de óleo, pela formação de um filme hidrofóbico com a função de diminuir a perda de água do sistema. Nas formulações com óleo de Pracaxi, essa capacidade oclusiva foi aumentada com a adição do  $\text{TiO}_2$ , devido a capacidade das nanopartículas de formar um filme depois da aplicação. O comportamento inverso foi observado para os sistemas contendo as nanopartículas e o óleo de Coco, fato que pode indicar mudança na estruturação do sistema, a qual se encontra em estudo.

## 7. PERSPECTIVAS DO TRABALHO

Tem-se como perspectivas para a continuação do trabalho:

- Realizar análises de microscopia de luz polarizada e reologia oscilatória, a fim de completar o estudo físico-químico e estrutural das formulações;
- Fazer o modelamento matemático das curvas de SAXS das formulações contendo  $\text{TiO}_2$ , utilizando um modelo de core-shell, a fim de confirmar a hipótese formulada acerca da nova estruturação do sistema;
- Realizar o tratamento dos dados referentes aos estudos da capacidade de hidratação da pele proporcionada pelas formulações, para que se possa comparar aos resultados do efeito oclusivo *in vitro* de Vringer;
- Realizar o estudo do fator de proteção solar (FPS), das melhores formulações selecionadas;

## 8. REFERÊNCIAS

- ABUÇAFY, M. P. et al. Gel Based Sunscreen Containing Surface Modified TiO<sub>2</sub> Obtained by Sol-Gel Process: Proposal for a Transparent UV Inorganic Filter. *Journal of Nanomaterials*, v. 2016, p. 1-9, 2016.
- AIZAWA, H. Morphology of polysorbate 80 (TWEEN 80) micelles in aqueous 1,4-dioxane solutions. *J. Appl. Cryst.*, v. 42, p. 592-596, 2009.
- AIZAWA, H. Morphology of polysorbate 80 (TWEEN 80) micelles in aqueous dimethyl sulfoxide solutions. *J. Appl. Cryst.*, v. 43, p. 630-631, 2010.
- ARIFFIN, N. H. M.; HASHAM, R. Potential Dermatological Application on Asian Plants. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, v. 21, p. 337-354, 2016.
- BASTO, S.R.L. et al. Emulsão e microemulsão: novos sistemas de liberação controlada de fármacos no tratamento veterinário. *Medicina Veterinária (UFRPE)*, Recife, v.10, n.1-4, p.25-33, 2016.
- BRUMMER, R. Rheology essentials of cosmetic and food emulsions. Londres: Springer, 2006.
- BYRANVAND, M.M. et al. A Review on Synthesis of Nano-TiO<sub>2</sub> via Different Methods. *Journal of Nanostructures*, v. 3, p. 1-9, 2013.
- CARVALHO, A. L. M. et al. Evaluation of Microemulsion and Lamellar Liquid Crystalline Systems for Transdermal Zidovudine Delivery. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, v. 105, p. 2188-2193, 2016.
- CASSIDAY, L. Coconut oil boom. *Inform*, v. 27, n. 5, p. 6-13, 2016.
- CHEN, Y.; MA, P.; GUI, S. Cubic and Hexagonal Liquid Crystals as Drug Delivery Systems. *BioMed Research International*, v. 2014, p. 1-12, 2014.
- CHIARI, B. G. et al. Synergistic effect of green coffee oil and synthetic sunscreen for health care application. *Industrial Crops and Products*, v. 52, p. 389-393, 2014.

- CHUN, J. *Pentaclethra macroloba* Seed Effect on Larval Growth, Cell Viability, and Midgut Enzyme Activity of *Helicoverpa zea* (Lepidoptera: Noctuidae). *Journal of Economic Entomology*, v. 87, n. 6, p. 1754-1760, 1994.
- CORRÊA, Marcos Antonio. *Cosmetologia: Ciência e Técnica*. Livraria e Editora Medfarma. São Paulo, p. 122-125, 2012.
- CORTESI, R. et al. Formulation study for the antitumor drugs camptothecin: Liposomes, micellar solution and a microemulsion. *Int. J. Pharm.*, v.159, p.95-103, 1997.
- COSTA, M. N. F. S. et al. Characterization of *Pentaclethra macroloba* oil. *J. Therm. Anal. Calorim.*, v. 115, p. 2269-2275, 2014.
- DAHER, C. C. et al. Development of O/W emulsions containing *Euterpe oleracea* extract and evaluation of photoprotective efficacy. *Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences*, v. 50, n. 3, p. 639-652, 2014.
- DALTIN, D. *Tensoativos: química, propriedades e aplicações*. São Paulo: Blucher, 2011.
- ESTIMATIVA 2018: incidência de câncer no Brasil / Instituto Nacional de Câncer José Alencar Gomes da Silva. Coordenação de Prevenção e Vigilância. – Rio de Janeiro: INCA, 2017.
- FASOLIN, L. H. et al. Production of hybrid gels from polysorbate and gellan gum. *Food Research International*, v. 54, p. 501-507, 2013.
- FERREIRA, S.G. et al. An environmentally safe larvicide against *Aedes aegypti* based on in situ gelling nanostructured surfactant systems containing an essential oil. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 456, p. 190-196, 2015.
- FLOR, J.; DAVOLOS, M.R. Protetores solares. *Quim. Nova*, v. 30, n. 1, p. 153-158, 2007.

FONSECA-SANTOS, B. et al. Design, characterization, and biological evaluation of curcumin-loaded surfactant-based systems for topical drug delivery. *International Journal of Nanomedicine*, v. 11, p. 4553–4562, 2016.

FORMARIZ, T. P. et al. Microemulsões e fases líquidas cristalinas como sistemas de liberação de fármacos. *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas*, v. 41, n. 03, jul./set., 2005.

FUJIMURA, A. T. et al. Resveratrol-Loaded Liquid-Crystalline System Inhibits UVB-Induced Skin Inflammation and Oxidative Stress in Mice. *Journal of Natural Products*, v. 79, n. 5, p. 1329-1338, 2016.

FUNASAKI, M. et al. Amazon rainforest cosmetics: Chemical approach for quality control. *Quim. Nova*, v. 39, n. 2, p. 194-209, 2016.

GAMER, A.O.; LEIBOLD, E.; VAN RAVENZWAAY, B. The in vitro absorption of microfine zinc oxide and titanium dioxide through porcine skin. *Toxicology in Vitro*, v. 20, p. 301–307, 2006.

GARCÍA-GONZÁLEZ, C.A. et al. Production of hybrid lipid-based particles loaded with inorganic nanoparticles and active compounds for prolonged topical release. *Int. J. Pharm.*, v. 382, n. 1-2, p. 296–304, 2009.

GIANETI, M. D.; MAIA- CAMPOS, P. M. B. G. Efficacy Evaluation of a Multifunctional Cosmetic Formulation: The Benefits of a Combination of Active Antioxidant Substances. *Molecules*, v. 19, p. 18268-18282, 2014.

HUANG, Y.; GUI, S. Factors affecting the structure of lyotropic liquid crystals and the correlation between structure and drug diffusion. *Royal Society of Chemistry Advances*, v. 8, p. 6978-6987, 2018.

HYDE, S. T. Identification of Lyotropic Liquid Crystalline Mesophases. In: HOLMBERG, K. *Handbook of applied surface and colloid chemistry*. John Wiley & Sons Ltd, v. 2, cap 16, p. 299-331, 2002.

ISENMAN, A. F. *Cosméticos sob o olhar do químico*. 1. ed. Minas Gerais: Timóteo, 2012.

JANJUA, N. R. et al. Systemic absorption of the sunscreens benzophenone-3, octyl-methoxycinnamate, and 3-(4-methyl-benzylidene) camphor after whole-body topical application and reproductive hormone baixols in humans. The Journal of Investigative Dermatology, v. 123, n. 1, p. 57-61, 2004.

JÚNIOR, A. S. C. et al. Microemulsões como veículo de drogas para administração ocular tópica. Arquivo Brasileiro de Oftalmologia, v.66, p. 385-391, 2003.

KAMINSKI, R. C. K. et al. Thermo-Reversible Sol-Gel Transition of Surface Modified Titanium Poly Oxo Building Blocks. J. Phys. Chem. C., v. 114, p. 1416-1423, 2010.

KERWIN, B. A. Polysorbates 20 and 80 Used in the Formulation of Protein Biotherapeutics: Structure and Degradation Pathways. Journal of Pharmaceutical Sciences, v. 97, p. 2924-2935 2008.

KUBÁČ, L. et al. Characteristics of titanium dioxide microdispersions with diferente photo-activity suitable for sunscreen formulations. International Journal of Pharmaceutics, v. 481, p. 91–96, 2015.

KULKARNI, C. V. et al. Monoolein: a magic lipid?. Phys. Chem. Chem. Phys., v. 13, p. 3004-3021, 2011.

MANAIA, E. B. et al. Liquid crystalline formulations containing modified surface TiO<sub>2</sub> nanoparticles obtained by sol–gel process. J Sol-Gel Sci Technol, v. 63, p. 251-257, 2012.

MANAIA, E. B. et al. Inorganic UV filters. Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences, v. 49, n. 2, apr./jun., 201-209, 2013.

MANAIA, E. B. et al. Multifunction hexagonal liquid-crystal containing modified surface TiO<sub>2</sub> nanoparticles and terpinen-4-ol for controlled release. International Journal of Nanomedicine (Online), v. 10, p. 811-819, 2015.

MILOUDI, L. et al. Quantitative analysis of curcumin-loaded alginate nanocarriers in hydrogels using Raman and attenuated total reflection infrared spectroscopy. *Anal Bioanal Chem.*, v. 409, p. 4593-4605, 2017.

MORLANDO, A. et al. Titanium doped tin dioxide as potencial UV filter with low photocatalytic activity for sunscreen products. *Materials letters*, v. 171, p. 289-292, 2016.

NUNES, K. M. et al. The Monoglyceride Content Affects the Self-Assembly Behavior, Rheological Properties, Syringeability, and Mucoadhesion of *In Situ*-Gelling Liquid Crystalline Phase. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, p. 1-10, 2016.

Particle Sciences: Drug development services. Cubic Phase Particles in Drug Delivery. Technical Brief, v. 4, 2012.

PICONE, C. S. F.; CUNHA, R. L. Formation of nano and microstructures by polysorbate–olsorbatetstructures b *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v. 418, p. 29-38, 2013.

PINTO, G.P. Características físico-químicas e outras informações sobre as principais oleaginosas do Brasil. Recife: Instituto de Pesquisas e Experimentação Agropecuárias do Nordeste, Boletim Técnico18, 1963.

REDA, S. Y.; CARNEIRO, P. I. B. Óleos e gorduras: Aplicações e implicações. *Revista Analytica*, n. 27, p. 60-67, 2007.

RODRIGUEZ-ABREU, C. et al. Structure and rheology of direct and reverse liquid-crystal phases in a block copolymer/water/oil system. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 269(1-3), p. 59–66, 2005.

SANTIAGO, G. M. P. et al. Avaliação da atividade larvícida de saponinas triterpênicas isoladas de *Pentaclethra macroloba* (Willd.) Kuntze (Fabaceae) e *Cordia piauiensis* Fresen (Boraginaceae) sobre *Aedes aegypti*. *Rev. Bras. Farmacogn.* v.1, n. 3, 2005.

SÃO PAULO (Estado). Instituto do Câncer do Estado de São Paulo. Câncer de pele, 2015. Disponível em: <http://www.icesp.org.br/espaco-do-paciente/entenda-o-cancer/tipos-de-cancer/pele>. Acesso: em 10/01/2018.

SCHALKA, S; REIS, V. M. S. Fator de proteção solar: significado e controvérsias. *An Bras Dermatol*, v. 86, n. 3, p. 507-515, 2011.

SEDDON, J. M.; TEMPLER, R. H. Polymorphism of lipid-water systems. In: LIPOWSKY, R.; SACKMANN, E. *Handbook of Biological Physics*. v. 1. Londres: Elsevier Science B.V, 1995, cap. 3, p. 97-160.

SEIXAS, V. C.; SERRA, O. A. Stability of Sunscreens Containing CePO<sub>4</sub>: Proposal for a New Inorganic UV Filter. *Molecules*, v. 19, p. 9907-9925, 2014.

SILVA, P. B. et al. Structural Features and the Anti-Inflammatory Effect of Green Tea Extract-Loaded Liquid Crystalline Systems Intended for Skin Delivery. *Polymers*, v. 9, n. 30, p. 1-15, 2017.

SILVA, S. A. M. et al. Development of nanotechnology-based drug delivery systems with olive vegetable oil for cutaneous application. *Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences*, v. 52, n. 1, p. 211-219, 2016.

SKOCAJ, M. et al. Titanium dioxide in our everyday life; is it safe? *Radiol Oncol*, v. 45, n. 4, p. 227-247, 2011.

SUFRAMA: Potencialidades- Estudo de Viabilidade Econômica. *Plantas para uso medicinal e cosmético*. v. 9, p. 1-30, 2003.

SWARNAVALLI, G. C. J; DINAKARAN. S; DIVYA. S. Preparation and characterization of nanosized Ag/SLN composite and its viability for improved occlusion. *Appl Nanosci*, v. 6, p. 1065- 1072, 2016.

TADWEE, I. et al. Liquid Crystals Pharmaceutical Application: A Review. *International Journal of Pharmaceutical Research e Allied Sciences*, v. 1, n. 2, p. 06-11, 2012.



TERESCENCO, D. et al. Influence of the emollient structure on the properties of cosmetic emulsion containing lamellar liquid crystals. *Colloids and Surfaces A*, v. 536, p. 10-19, 2018.

VERMAAK, I. et al. African seed oils of commercial importance - Cosmetic applications. *South African Journal of Botany*, v. 77, p. 920-933, 2011.

WANG, S.K.; BALAGULA, I.; OSTERWALDER, U. Photoprotection: a review of the current and future technologies. *Dermatol. Ther.*, v. 23, n. 1, p. 31-47, 2010.

WANG, Z. et al. Lamellar Liquid Crystals Formed in Ternary DEP/Oil/Water Systems. *Journal of Dispersion Science and Technology*, v. 34, p. 546-552, 2013.

Wissing, S. A; Müller, R.H. The influence of the crystallinity of lipid nanoparticles on their occlusive properties. *International Journal of Pharmaceutics*, v. 242, p. 377-379, 2002.

## CRITÉRIOS PARA AVALIAÇÃO DE EXAME DE QUALIFICAÇÃO, DEFESA DE DISSERTAÇÃO E DEFESA DE TESE DOS CURSOS DE MESTRADO E DOUTORADO EM QUÍMICA

**O CONSELHO** do Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Sergipe, no uso de suas atribuições legais, apresenta a relação de critérios utilizados na avaliação dos discentes submetidos aos Exames de Qualificação, Defesa de Dissertação e Defesa de Tese dos cursos de Mestrado e Doutorado em Química, os quais seguem:

- Apresentação oral do trabalho:
  - Estrutura, organização e clareza do material (*slides*) apresentado;
  - Capacidade oratória e domínio para transmitir a informação proveniente do seu trabalho;
  - Adequação do conteúdo e controle do tempo de apresentação.
- Documento:
  - Estrutura e organização do documento;
  - Clareza e uso adequado da linguagem científica;
  - Capacidade de discussão de resultados;
  - Revisão bibliográfica atualizada.
- Arguição:
  - Posicionamento e capacidade de resposta aos questionamentos;
  - Domínio do conteúdo do trabalho e dos conceitos a ele relacionado.

